

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE Cr⁺³ DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E
SINTÉTICOS POR AÇÃO DE CLINOPTILOLITA DE
OCORRÊNCIA NATURAL**

MARIA ANGÉLICA SIMÕES DORNELLAS DE BARROS

Eng^a Química, UEM, 1993

**Orientador: Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar
Prof. Adjunto da Escola de Química/UFRJ**

**Co-orientadora: Prof^ª Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado
Prof. Adjunto, FUEM**

**Dissertação de Mestrado submetida à
Fundação Universidade Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química, área de Desenvolvimento de
Processos.**


Maringá, PR - Brasil

1996

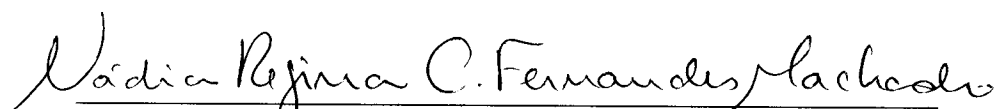
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão definitiva da Dissertação de Mestrado submetida por Maria Angélica Simões Dornellas de Barros, à Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química na data de 25 de Outubro de 1996.


COMISSÃO JULGADORA



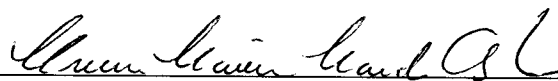
Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Presidente



Prof^a Nádia Regina Camargo Fernandes Machado, D.Sc.
Co-orientadora



Prof. Célio Loureiro Cavalcante Júnior, Ph.D.
Membro



Prof^a Creusa Maieru Macedo Costa, D.Sc.
Membro

Esta Tese é dedicada:

A Deus, por me ter dado forças para realizar esta
dissertação e compreender um pouco da natureza.

Aos meus pais, Eurico e Genny, e aos meus irmãos
Cao e Celso, que indiretamente, me apoiaram
neste trabalho.

Ao meu marido, Roberto, pelo carinho e apoio nos
momentos de dúvida.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Eduardo e Nádia, pela orientação e amizade.

À colega Mirna, que mesmo não me conhecendo pessoalmente, me ajudou a interpretar os resultados.

Ao professor Luiz Mário, pela sua colaboração na revisão bibliográfica.

À professora Gisella, pela ajuda na obtenção dos dados experimentais.

Ao colega Valmir, pelas dicas e amizade.

Aos amigos, funcionários, alunos e ex-alunos do DEQ, Milton, Solange, Pedro, Luiza, Clarice, Classius, Narciso, Fabiano e Sandro, que de alguma forma, me ajudaram na obtenção de dados.

Ao Marcos, que gentilmente cedeu amostras de efluente de curtume.

À CIANB, companhia importadora de zeólitas, que cedeu amostras do mineral para a minha dissertação.

RESUMO

REMOÇÃO DE Cr^{+3} DE EFLUENTES INDUSTRIAIS E SINTÉTICOS POR AÇÃO DE OCORRÊNCIA NATURAL DE CLINOPTILOLITA

Zeólitas são alumino-silicatos microcristalinos de origem natural ou sintética. A presença de átomos de alumínio na estrutura zeolítica origina cargas negativas as quais são neutralizadas por cátions de compensação. Uma das características mais importantes das zeólitas é a possibilidade de trocar estes cátions por outros presentes em solução. Esta propriedade foi utilizada para estudar o comportamento de uma zeólita natural pré-tratada, composta por clinoptilolita e mordenita, quando em contato com íons cromo. Foi estudado o comportamento de troca do sistema zeólita-solução tanto em equilíbrio (através de isothermas) quanto o comportamento dinâmico (em colunas de leito fixo).

Neste trabalho, foram construídas três isothermas (a 298K, 313K e 333K) utilizando-se clinoptilolita natural pré-tratada com Na^+ . As trocas foram realizadas com íons Cr^{+3} . A forma encontrada das isothermas é muito similar à forma clássica tipo "b", de acordo com BRECK (1984). A partir de ajustes dos dados experimentais foram construídos diagramas de Kielland, cuja forma está associada ao mecanismo de troca. Foram obtidas retas, o que indica que, muito embora a zeólita utilizada seja natural e apresente uma série de impurezas como mordenita e argilas, apenas um único tipo de sítio está envolvido no processo de troca com o cromo.

Em colunas de leito fixo, foram estudados dois tipos de solução: uma artificial, a partir de nitrato de cromo nona-hidratado, e outra, a partir de efluente de curtume. Foram realizados vários ensaios com ambos os efluentes intercalados por ensaios com solução regeneradora de NaCl. Também foi estudada a troca sem regeneração da zeólita. Foi observado que, concordando com os dados das isothermas, a clinoptilolita de origem natural prefere íons cromo apenas quando estes estão em soluções diluídas. As regenerações auxiliam no processo de troca e a presença de íons competidores como Ca^{+2} , Na^+ e K^+ ou moléculas orgânicas como proteínas podem diminuir a taxa de troca de Cr^{+3} .

ABSTRACT

Cr⁺³ REMOVAL FROM INDUSTRIAL AND SYNTHETIC EFFLUENTS BY ACTION OF NATURAL OCCURRING CLINOPTILOLITE

Zeolites are microcrystalline aluminosilicates which come from nature or can be synthesized. The presence of aluminum atoms in the zeolite framework originates negative charges which can be neutralized by exchangeable cations. One of the most important zeolite characteristics is the possibility of exchanging such cations for other ones in solution. This property was used to study the sodium pretreated natural zeolite (clinoptilolite and mordenite) behaviour when in contact with chromium ions. It was studied the exchanging behaviour when the system zeolite-solution was in equilibrium (through ion exchange isotherms) and in dynamic way (through fixed bed columns).

In this work, three isotherms were obtained (at 298K, at 313K and at 333K) from natural pre-treated Na⁺ clinoptilolite. The ion exchange has been carried out with Cr⁺³ ions. The isotherms shape is similar to the classical type "b" isotherm, according to the arrangement proposed by BRECK(1984). From the experimental points, Kielland plots were constructed, whose shape was associated to the ion exchange mechanism. Straight lines were obtained, as an indication that, although the zeolite used is of natural occurrence and presents impurities such as mordenite and clays, only one type of site is involved in the ion exchange process.

In fixed bed columns two types of trivalent chromium solutions were studied: an artificial one, obtained from chromium nitrate and another one, obtained from tanning industries effluent. The zeolite passed through successive runs with these solutions and was regenerated with sodium chloride. It was also studied a system without regeneration. One observes that, similar to the isotherms, natural clinoptilolite gives preference to Cr⁺³ ions only when they are in dilute solutions. The regeneration improved the zeolite ion-exchange and the presence of competing ions such as Ca⁺², Na⁺ and K⁺ or organic molecules such as proteins may low Cr⁺³ exchange rates.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO	1
I.1. O processo de curtimento de couro.....	2
I.1.1. As camadas da pele.....	4
I.1.2. As peles usadas industrialmente	4
I.1.3. A conservação das peles	5
I.1.4. Diagrama da fabricação de couros leves.....	5
I.2. O efluente de curtume	11
I.3. O objetivo da tese.....	12
CAPÍTULO II.....	14
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
II.1. O elemento cromo.....	14
II.1.1. Compostos de Cr ⁺³	15
II.1.2. Compostos de Cr ⁺⁶	17
II.1.3. O cromo no meio ambiente	17
II.1.3.1. Ocorrência do cromo em ambientes aquáticos e terrestres.....	18
II.1.3.2. O comportamento redox do cromo em ambientes aquáticos.....	19
II.1.3.3. Processos envolvendo Cr ⁺³	20
II.1.3.4. Processos envolvendo Cr ⁺⁶	20
II.1.3.5. A migração de cromo em ambientes aquáticos	21
II.1.3.6. A toxidez do cromo em solos	22
II.1.3.7. A toxidez do cromo em plantas, invertebrados e peixes	22
II.1.3.8. A toxidez do cromo em mamíferos	22
II.2. Zeólitas	23
II.2.1. Fundamentos.....	23
II.2.2. A adsorção em zeólitas	26
II.2.3. As zeólitas naturais.....	28
II.2.4. As zeólitas sintéticas.....	32
II.2.5. A troca iônica em zeólitas	34
II.2.5.1. Os ânions na troca iônica.....	35
II.2.5.2. Características importantes da zeólita perante a troca iônica	36
II.2.5.3. Teoria da troca iônica em zeólitas	37

II.3. Teoria do leito fixo	45
II.3.1. Tempo médio de residência	45
II.3.2. Curvas de ruptura.....	46
CAPÍTULO III	49
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	49
III.1. O pré-tratamento da zeólita	49
III.2. Construção de isotermas de troca iônica	52
III.3. Unidades de troca iônica de zeólitas naturais.....	57
III.4. Conclusão da revisão bibliográfica.....	65
CAPÍTULO IV	66
MATERIAIS E MÉTODOS	66
IV.1. Pré-tratamento	66
IV.2. Métodos de abertura da zeólita	66
IV.2.1. Procedimento de abertura com ácido perclórico.....	67
IV.2.2. Procedimento de abertura com ácido fluorídrico.....	67
IV.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA).....	67
IV.4. Peneiramento dos sólidos.....	70
IV.5. Procedimento para obtenção da LOI ("Loss of Ignition") e a porcentagem de massa seca da zeólita.....	70
IV.6. Construção da isoterma de troca	71
IV.7. Cálculo da densidade do leito de zeólita.....	72
IV.8. Ensaio em leito fixo.....	72
IV.8.1. A unidade de Troca Iônica	72
IV.8.2. Teste traçador para verificar o comportamento do escoamento com e sem zeólita.....	73
IV.8.3. Procedimento dos ensaios na unidade.....	74
IV.8.4. Tratamento do efluente de curtume	74
CAPÍTULO V	76
RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
V.1. Pré-tratamento	76
V.2. LOI (Loss of Ignition)	78
V.3. Construção das isotermas de troca iônica.....	79
V.4. Diagramas de Kielland	81
V.5. Unidade de Troca Iônica	84

V.5.1. Teste com traçador	84
V.5.2. Teste em branco	87
V.5.3. Testes com efluente artificial	87
V.5.4. Testes com efluente natural	92
V.5.5. Eficiências de Regeneração	97
V.5.6. Considerações gerais e comparações	99
CAPÍTULO VI	101
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	101
VI.1. Pré-tratamento	101
VI.2. Isotermas de troca iônica	101
VI.3. Diagrama de Kielland	101
VI.4. Testes na unidade de troca	102
VI.4.1. Teste com efluente artificial	102
VI.4.2. Teste com efluente natural	103
VI.5. Conclusão final	103
VI.6. Sugestões	104
CAPÍTULO VII	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
ANEXOS	110
Anexo A. Pontos experimentais das isotermas de troca	110
Anexo B. Valores de pH obtidos antes e depois da adição da zeólita à solução de cromo para construção da isoterma	112
Anexo C. Valores numéricos para o cálculo de K_c	114
Anexo D. Teste traçador para verificar o comportamento do escoamento com e sem zeólita	119
Anexo E. Teste em branco na unidade de troca	120
Anexo F. Valores numéricos para o efluente artificial	121
Anexo G. Valores numéricos para o efluente natural	123
Anexo H. Valores numéricos para as eficiências de regeneração e para a corrida de 25 horas	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1. Características físico-químicas do cromo (Ohweiler, 1973).....	14
Tabela II.2. Exemplos de sólidos que contêm cromo (Richard & Bourg, 1991).	18
Tabela II.3. Exemplos de ambientes aquáticos que contêm cromo (Richard & Bourg, 1991).....	19
Tabela II.4. Características dos canais e sítios catiônicos na clinoptilolita (Ackley et al., 1992).....	30
Tabela II.5. Constantes de Debye-Hückel (Maron & Prutton, 1984).....	41
Tabela III.1. Raio hidratado (rH) de alguns cátions (Nightingale, 1959).....	51
Tabela IV.1. Temperaturas máximas de várias chamas.	69
Tabela IV.2. Condições de análise para AA.	70
Tabela V.1. Análise química média da zeólita.....	76
Tabela V.2. Propriedades da amostra zeolítica.	77
Tabela V.3. SAR e % mássica dos principais cátions de compensação.....	77
Tabela V.4. Funções $X_{AZ}=f(X_{AS})$ obtidas por "Table Curve".....	81
Tabela V.5. Co e C ₁ dos diagramas de Kielland.....	83
Tabela V.6. Coeficientes para as funções F(t) e E(t) dos sistemas com e sem zeólita.....	85
Tabela V.7. Capacidades de troca catiônica efetiva e total no leito e eficiência da coluna (η) para os ensaios com efluente artificial.	90
Tabela V.8. Capacidades de troca catiônica efetiva e total no leito e eficiência da coluna (η) para os ensaios com efluente natural.	95
Tabela A.1. Pontos experimentais da isoterma de troca obtida a 298K.....	110
Tabela A.2. Pontos experimentais da isoterma de troca obtida a 313K.....	111
Tabela A.3. Pontos experimentais da isoterma de troca obtida a 333K.....	111
Tabela B.1. pH obtido para a isoterma a 298K.	112
Tabela B.2. pH obtido para a isoterma a 313K.....	113
Tabela B.3. pH obtido para a isoterma a 333K.	113
Tabela C.1. Valores numéricos para o cálculo de K _c para a isoterma a 298K.	114
Tabela C.2. Valores numéricos para o cálculo de K _c para a isoterma a 313K.....	116
Tabela C.3. Valores numéricos para o cálculo de K _c para a isoterma a 333K.....	118
Tabela D.1. Dados do estímulo degrau e DTR para a unidade sem e com zeólita.	119
Tabela E.1. Dados para o teste em branco (C ₀ = 12 ppm).	120

Tabela F.1. Valores numéricos de Cr^{+3} para as figuras V.7.(a) e V.8.(a).	121
Tabela F.2. Valores numéricos de Cr^{+3} para as figuras V.7.(a) e (b) e V.8.(b).....	122
Tabela F.3. Valores numéricos para a Figura V.9. (meq/100g).	122
Tabela G.1. Valores numéricos para figuras V.10. e V.12.(a).	123
Tabela G.2. Valores numéricos para as figuras V.11. e V.12.(b).....	124
Tabela G.3. Valores numéricos para a Figura V.14. (meq/100g).....	124
Tabela H.1. massa de cromo (g) para as corridas com efluente artificial.	125
Tabela H.2. massa de cromo (g) para as corridas com efluente natural.....	125
Tabela H.3. massa de cromo (g) para a corrida de 25 horas.	125
Tabela H.4. Eficiências de Regeneração.	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Zonas da pele bovina (Hoinacki, 1989).....	3
Figura I.2. Fluxograma da fabricação de couros: a) operações de ribeira (preparam a pele para o curtimento), b) operação de curtimento, c) operações de acabamento (Hoinacki, 1989).....	6
Figura II.1. Representação dos sais de tetraetilenodiamina-diol-dicromo (III) (Ohweiler, 1973).....	17
Figura II.2. O ciclo do cromo em ambientes aquáticos: a) processo redox, b) reação homogênea, c) reação heterogênea. (Richard & Bourg, 1991).....	21
Figura II.3. Representação dos tetraedros TO_4 (Breck, 1984).....	24
Figura II.4. Exemplos de zeólitas comerciais com poros de dimensões diferentes. A zeólita tipo "A" possui 3 canais que se interceptam através da estrutura (3D). A ZSM5 tem 2 canais -2D (um reto e outro senoidal). A mordenita apresenta apenas um sistema simples de canais (1D). (Vaughan, 1988).....	24
Figura II.5. Isoterma de adsorção tipo I (Gregg, 1984).....	27
Figura II.6. Adsorção de nitrogênio em chabazita a diferentes temperaturas (Breck, 1984).....	27
Figura II.7. Estrutura da clinoptilolita (Ackley et al., 1992).....	29
Figura II.8. Diagrama dos canais, localização dos sítios na clinoptilolita (Ackley et al., 1992).....	30
Figura II.9. A formação da zeólita (Vaughan, 1988).....	33
Figura II.10. Uma sequência de cristalização típica. Neste caso para faujasita. O produto de interesse está presente em um pequeno intervalo de tempo. (Vaughan, 1988).....	33
Figura II.11. As isotermas de troca iônica (Breck, 1984).....	38
Figura II.12. (a) Isotermas de troca do 1º tipo: 1) seletividade ao íon que sai, 2) não seletiva, 3) seletividade ao íon que entra. (b) Isoterma de troca do 2º tipo: reversível e sigmóide. Exibe uma mudança de seletividade em função do nível de troca (Townsend, 1991).....	39
Figura II.13. (a) Isoterma de troca do 3º tipo. Não há reversibilidade na região do platô. Comportamento característico de separação de fases e coexistência de duas fases separadas sobre a faixa de composição (histerese). (b) Isoterma do 4º tipo. Exibe	

tanto o comportamento seletivo como o não seletivo em relação ao íon que entra. Observa-se claramente que o limite de troca é menor que o esperado pela CTC teórica. (Townsend, 1991).	39
Figura II.14. Avaliação gráfica do grau de separação. α pode ser calculado como: $\alpha = \text{área I} / \text{área II}$ (Breck, 1984).	40
Figura II.15. Isoterma de troca $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Li}$ em cancrinita hidratada: 25°C (o); 85°C (o) e 110°C (x) (Barrer, 1974).	43
Figura II.16. Diagrama de Kielland para a troca $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Li}$ em cancrinita hidratada (Barrer, 1974).	43
Figura II.17. Diagrama de Kielland para o sistema $\text{LaCl}_3\text{-NaY}$ a 27°C (▷) e 60°C (◻) (Chen et al., 1990).	44
Figura II.18. Exemplo de curva de distribuição de tempos de residência.	46
Figura II.19. Curva de Ruptura para um sistema de troca iônica em um reator de leito fixo (Rupp, 1996).	47
Figura III.1. Isoterma de troca iônica em clinoptilolita. (a) cobre. (b) cádmio. (Semmens & Martin, 1988).	53
Figura III.2. Isoterma de troca para Na/NH_4 em zeólita L (Dyer et al., 1993).	53
Figura III.3. Isoterma de troca em relação à quantidade de Na^+ que sai da clinoptilolita (Blanchard, 1984).	54
Figura III.4. Isoterma para o sistema: (a) Ba-Na-X e (b) Ba-Na-Y , obtida a 25°C e 0,100N de normalidade total (Sherry, 1968).	55
Figura III.5. Isoterma de troca iônica para o sistema Sr-Na-X a: (a) 25°C e 0,1N de normalidade total. (b) 50°C e 0,100N de normalidade total. (Sherry, 1968).	56
Figura III.6. Isoterma de troca iônica para o sistema NH_4^+/Na para 3 amostras de clinoptilolita (Haralambous, 1992).	57
Fig. III.7. Unidade de troca iônica de Williford et al. (1992).	61
Figura III.8. Comportamento de troca de Cr^{+3} quando em contato com Na-philipsita por três dias à temperatura ambiente (Pansini et al., 1991).	63
Figura III.9. Comportamento de troca de Cr^{+3} quando em contato com Na-chabazita por três dias à temperatura ambiente (Pansini et al., 1991).	63
Figura III.10. Curva de ruptura de efluente natural obtida em leito fixo, a uma vazão de 0,42 l/h. Δ representam a concentração de NH_4^+ e ---- a concentração inicial de cromo (Pansini et al., 1991).	64
Figura IV.1. A unidade de Troca Iônica.	73

Figura IV.2. Unidade de teste degrau.....	74
Figura V.1. Isotermas de troca. (a) 298K, (b) 313K e (c) 333K.	80
Figura V.2. Diagramas de Kielland para as isotermas. (a) 298K, (b) 313K e (c) 333K.	82
Figura V.3. Curva padrão obtida para o teste degrau.....	85
Figura V.4. Respostas do estímulo degrau para o sistema sem zeólita (a) e com zeólita (b).	86
Figura V.5. Curvas de DTR para o sistema sem zeólita (a) e com zeólita (b).	86
Figura V.6. Teste em branco na unidade de troca iônica.	87
Figura V.7. Corrida de 25 horas (a), corridas com efluente artificial (b) e corridas de regeneração (c).....	88
Figura V.8. Curvas de ruptura com efluente artificial no ensaio de 25 horas (a) e nos ensaio intercalados com regeneração (b).	89
Figura V.9. Aumento da capacidade de retenção de cromo (meq/100g) nas corridas com regeneração e na de 25 horas.	91
Figura V.10. Corridas com efluente natural de concentração 7,3 ppm (a) e as respectivas regenerações (b).	93
Figura V.11. Corridas com efluente natural de concentração 5,5 ppm (a) e as respectivas regenerações (b).	93
Figura V.12. Curvas de ruptura para efluente natural de concentração 7,3 ppm (a) e 5,5 ppm (b).	94
Figura V.13. Aumento da capacidade de retenção de cromo (meq/100g) nas corridas de concentrações iniciais de 7,3 e 5,5 ppm.	96
Figura V.14. Eficiências de Regeneração para as corridas com efluentes artificial e natural.	98

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A água, o ar e o solo podem absorver resíduos de atividade humana até certo ponto, sem serem afetados. Os problemas de poluição surgem quando a produção de resíduos pelo sistema econômico ultrapassa a capacidade de reciclagem ou diluição natural. Entretanto, deve-se ter em mente que a maioria dos métodos de controle de poluição não elimina os resíduos, somente os transforma (Guazzelli, 1992).

Algumas vezes a poluição pode ser reduzida pela substituição de um produto por outro ou produzindo-se menor quantidade de bens materiais e mais serviços. O tratamento dos efluentes industriais é, também, uma maneira de combater a poluição e para tanto, a legislação ambiental estipula concentrações máximas de cada agente poluidor a fim de que não haja prejuízo aos ecossistemas envolvidos.

O estudo dos efluentes contendo metais é particularmente importante porque estes não se decompõem, como acontece com a matéria orgânica, e sim vão-se acumulando através dos níveis tróficos.

A legislação ambiental federal (Farias & Lima, 1991) estipula que, exceto para fins específicos, o nível máximo de cromo trivalente para águas doces, salinas e salobras, ou seja, águas para uso doméstico, de recreação e de proteção de comunidades aquáticas, é de 0,5mg/l. Para o cromo hexavalente, este limite cai para 0,05mg/l.

Com relação a despejos industriais, a legislação ordena que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam, entre outras condições, descargas com quantidades máximas de 0,5mg/l de cromo hexavalente e 2,0mg/l de cromo trivalente.

A poluição e conseqüente contaminação por cromo dos ecossistemas, tanto aquáticos quanto terrestres, ocorre de maneira lenta e por este motivo, pode-se considerar erroneamente que este tipo de contaminação não traz efeitos graves. Porém, como já mencionado antes, os metais pesados se acumulam nos organismos e seus efeitos muitas vezes só serão sentidos quando toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima dos suportáveis. Assim, procede a preocupação com estes elementos e, cada vez mais, as pesquisas no tratamento de efluentes contaminados com o cromo ou qualquer outro metal pesado, devem ser incentivadas (Moore & Luoma, 1990).

As indústrias de metalurgia ou de curtimento de peles, entre outras, geram grandes quantidades de resíduos crômicos. Neste trabalho foi avaliado o efluente de indústrias de curtimento e a utilização de zeólitas naturais para a remoção deste elemento de águas residuárias.

Os curtumes são considerados ainda grandes fontes poluidoras. Os poluentes mais preocupantes são o sulfeto de sódio, os sais de cromo e a matéria orgânica. Os compostos de cromo apresentam-se de várias formas neste efluente: podem estar como material particulado ou dissolvido, na forma de complexos orgânicos, ou ainda como elementos adsorvidos numa variedade de partículas coloidais. A maioria dos curtumes que utilizam este elemento como agente curtente, utilizam-no na sua forma trivalente. No entanto, em águas bem aeradas e em condições levemente alcalinas, o cromo trivalente pode ser oxidado a hexavalente, mais tóxico (Messerchmidt, 1991).

A seguir, o processo de curtimento de peles e os problemas com o tratamento dos efluentes serão apresentados.

I.1. O processo de curtimento de couro

O couro nada mais é do que a pele preservada de putrefação. O processo pelo qual a pele se torna imputrescível denomina-se curtimento. Neste processo, é mantida a natureza fibrosa da pele porém as fibras são previamente separadas pela remoção do tecido interfibrilar e pela ação de produtos químicos. Após a separação das fibras e remoção do material interfibrilar, as peles são tratadas com curtentes, transformando-se em couro.

A pele não apresenta textura nem espessura uniformes em todas as suas regiões. Para a obtenção de produtos de maior uniformidade, costuma-se dividir a pele em zonas, de acordo com a característica fibrosa e a espessura. Admitem-se, assim, as zonas mostradas na Figura I.1.

A zona do grupão é a região mais rica em fibras colágenas e apresenta melhor entrelaçamento de fibras. A zona dos flancos é a mais pobre em colágenos e possui um fraco entrelaçamento fibroso.

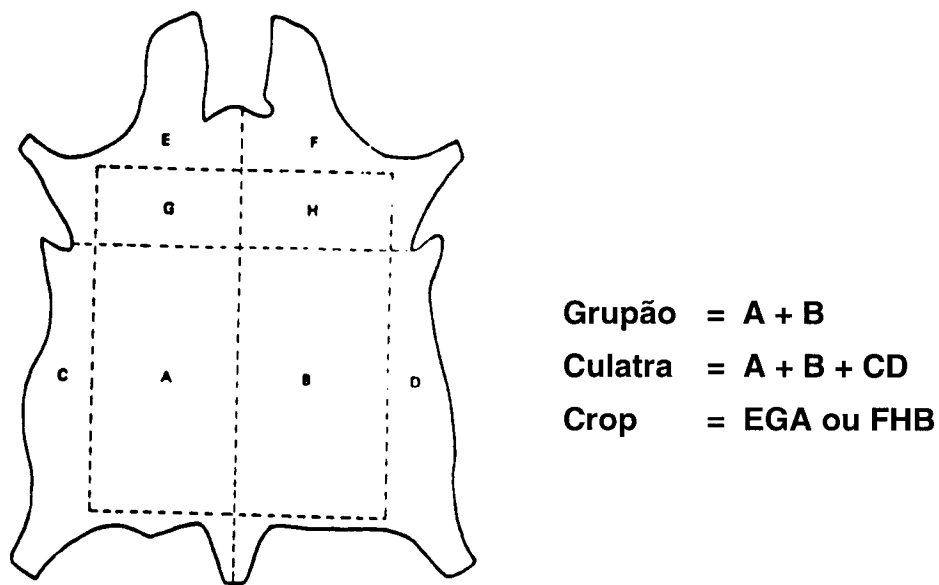


Figura I.1. Zonas da pele bovina (Hoinacki, 1989).

I.1.1. As camadas da pele

A ciência da histologia veio a contribuir em muito para o aprimoramento do processo de curtimento do couro. O conhecimento sobre as partes da pele e suas correspondentes camadas é muito importante para o melhor aproveitamento da matéria - prima.

As partes da pele são:

- Camada superior: epiderme
- Camada intermediária: derme
- Camada inferior: hipoderme

A epiderme:

Tem pouca espessura e é constituída de camadas superpostas. As camadas mais próximas à derme são constituídas por células cheias de vitalidade, recebendo material de sustento da derme. As células mais velhas são empurradas para as camadas mais externas, longe da alimentação e acabam sendo queratinizadas. A queratina é o principal componente da epiderme. Durante o processo de depilação, esta proteína é totalmente destruída. É nesta camada que se encontram os pêlos e as glândulas sebáceas.

A derme:

É a parte mais importante uma vez que é a camada que será transformada em couro. A carne e a epiderme são previamente eliminadas nas operações que antecedem o processo de curtimento propriamente dito.

A camada superior da derme é chamada de flor e é a parte mais nobre. A camada inferior é denominada de camada reticular. Além do colágeno, que é comum em ambos os casos, existem também fibras de reticulina cuja função parece ser a de unir e manter firmes as fibras colágenas, ainda que permitindo certo movimento. As fibras de elastina também estão presentes formando um tecido conectivo amarelo e se encontram principalmente na flor.

A hipoderme:

É o tecido celular subcutâneo e é considerada como um meio de união da pele com os tecidos e órgãos que recobre.

I.1.2. As peles usadas industrialmente

O processo de curtimento pode ser empregado para qualquer tipo de pele. Dependendo da procedência do material o couro obtido terá características distintas. Assim, a pele “vacum” é empregada na produção de couros pesados. As peles de bezerro possuem uma flor muito mais espessa que a de couro “vacum”. A pele de ovelha possui uma flor ainda mais espessa além de grande quantidade de glândulas sebáceas, sudoríparas e tecido adiposo. As operações que antecedem o curtimento retiram este último, tornando o couro esponjoso. A pele de cabra apresenta uma estrutura intermediária entre a de bezerro e a de ovelha. A pele de porco apresenta duas camadas distintas: a flor e a camada reticular constituída de tecido adiposo. Esta camada também é eliminada pelas operações que antecedem o curtimento. As peles de cavalo são empregadas na obtenção de couros tanto para cabedal como para vestuário.

I.1.3. A conservação das peles

As peles, quando removidas do animal através da esfolagem, constituem a pele fresca. Nestas condições elas estão sujeitas à deterioração. A conservação interrompe a decomposição

das peles e baseia-se na desidratação das mesmas.

Os sistemas de conservação mais empregados são ainda os que utilizam sal. Sua principal desvantagem é a elevada quantidade de sal requerida por pele. Atualmente, também se utilizam métodos de conservação de curta duração como agentes antissépticos sem a utilização de sal.

I.1.4. Diagrama da fabricação de couros leves

A Figura I.2. apresenta o processo simplificado da produção de couros.

Remolho:

O remolho objetiva a reposição do teor de água apresentado pela pele quando recobria o animal. Esta etapa deve ser convenientemente conduzida pois qualquer excesso ou deficiência de remolho causa problemas às operações posteriores. A importância do remolho reside principalmente no fato de que a água funciona como meio de transporte nas operações posteriores, levando os produtos em solução para o contato com as fibras, possibilitando assim a ocorrência de reações.

Procura-se, após o remolho, realizar o descarte a fim de se obter flor mais lisa. Este procedimento economiza produtos químicos no caleiro (no qual se realiza a calagem), atenua rugas e diminui a formação de sabões de cálcio no caleiro. A quantidade de água a ser colocada no fulão (reator no qual ocorre o processo de curtimento) varia de 100% até 1000% em relação ao peso da pele.

Depilação e Encalagem:

Objetivam a remoção dos pêlos e do sistema epidérmico bem como preparam as peles para as operações posteriores.

A depilação é feita por ação química através de duas reações: a primeira compreende a hidrólise da ligação dissulfeto em meio alcalino e a segunda envolve os produtos da primeira reação com ativadores de depilação (sulfeto, aminas, etc.).

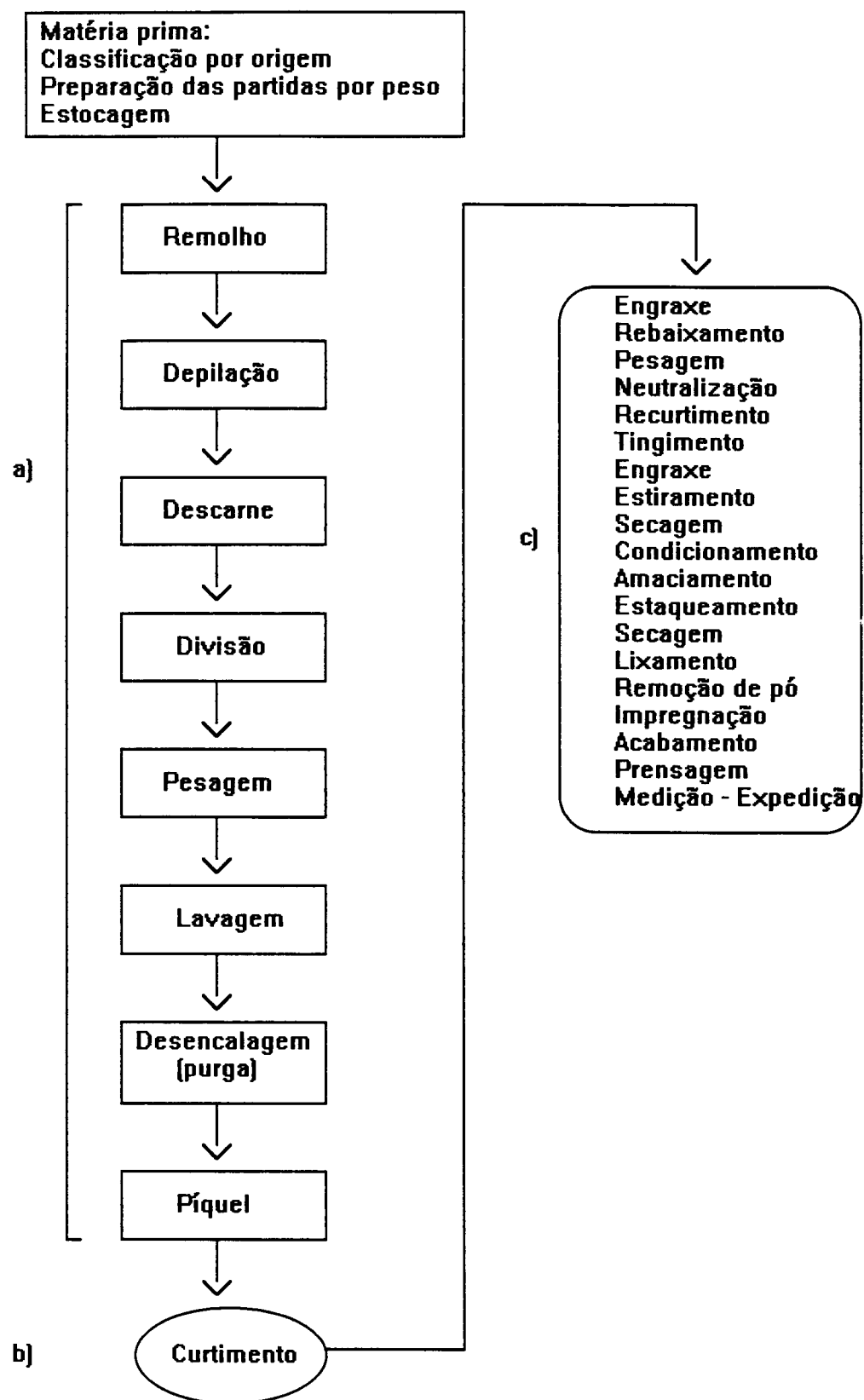


Figura I.2. Fluxograma da fabricação de couros: a) operações de ribeira (preparam a pele para o curtimento), b) operação de curtimento, c) operações de acabamento (Hoinacki, 1989).

Na operação de encalagem ocorre a ação sobre o colágeno e outras proteínas, abertura da estrutura fibrosa, intumescimento da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras.

A composição do caleiro engloba cal, sulfeto, tenso-ativos, compostos amonados, sais, glicose, etc.

Os processos de remolho, depilação e encalagem em especial são usados em sistemas de depilação com destruição de pêlos e constituem 85% da carga poluidora dos efluentes de curtume. O poder poluidor é atribuído às proteínas e seus produtos de degradação bem como aos agentes químicos empregados tais como sulfeto e cal.

Descarne:

Após o caleiro, as peles já estão entumescidas. É então executada a operação de descarne a qual elimina os materiais aderidos ao carnal.

Divisão:

A divisão tem por objetivo separar a pele em duas camadas: a flor (parte mais valiosa) e a raspa ou crosta (camada inferior de onde podem ser obtidos couros acamurçados e camurças para roupas ou calçados).

Desencalagem:

Tem por objetivo a remoção de substâncias alcalinas que se encontram depositadas e as quimicamente combinadas em peles submetidas às operações de depilação e de encalagem.

O processo de desencalagem retira cal através de produtos que reagem com este formando substâncias solúveis facilmente removíveis por lavagem, tais como sais amoniacaís (como o cloreto de amônio e sulfeto de amônio), sais ácidos (como o bissulfito de sódio) e ácidos (como os ácidos láctico, fórmico, butírico e bórico).

Purga:

Esta operação visa o tratamento das peles com enzimas proteolíticas. Estas atuam limpando a estrutura fibrosa através da eliminação de materiais queratinosos degradados.

Até o fim do século passado, as enzimas proteolíticas vinham da fermentação de excrementos de animais como cães e galinhas. A operação estava sujeita a uma série de acidentes e não permitia um controle adequado. Posteriormente se utilizava a fermentação de farelos de cereais, mas ainda não se permitia um controle rigoroso. Atualmente o controle tem sido mais adequado pois utilizam-se preparados enzimáticos obtidos de culturas de bactérias ou mofos ou ainda de pâncreas de bovinos, ovinos e suínos.

Píquel:

O píquel visa basicamente preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração do agente curtente. As peles são tratadas com soluções salino-ácidas. Para tanto se utilizam cloreto de sódio, ácido sulfúrico e água. Em alguns casos também se adiciona o ácido fórmico.

Curtimento:

A operação de curtimento transforma a pele em couro, ou seja, confere à pele características imputrescíveis.

Através do curtimento há um aumento da temperatura de retração, estabilização face às enzimas e diminuição da capacidade de entumescimento do colágeno.

Os agentes curtentes têm origem orgânica e inorgânica. Os produtos orgânicos utilizados são curtentes vegetais ou sintéticos, aldeídos e parafinas sulfocloradas. Os produtos inorgânicos incluem sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro. Entre os curtentes de origem mineral o curtimento ao cromo é um dos mais empregados. Neste caso, as peles piqueladas incorporam de 2,5 a 3,0% de Cr_2O_3 . Os couros assim curtidos possuem elevada estabilidade hidrotérmica.

Os curtentes vegetais são misturas complexas de muitos produtos. Tais produtos curtem devido ao seu conteúdo em substâncias fenólicas.

Os sais de zircônio são sulfatos básicos de zircônio. Os couros assim curtidos são resistentes à luz, desde que os outros materiais empregados nas demais operações sejam também resistentes à luz. Estes são brancos porém o tingimento com corantes aniônicos resulta em tonalidades vivas.

O curtimento com sais de alumínio origina couros brancos, resistentes ao rasgamento e com pequena estabilidade à água. Os sais mais utilizados são o alúmen de potássio, sulfato de alumínio e sais de alumínio altamente basificados.

O curtimento com sais de ferro é realizado com íons de valência 3. As demais valências não apresentam características curtentes. Uma outra técnica utiliza cátions divalentes que são oxidados em uma etapa posterior.

O couro curtido com óleo, denominado de "chamois", é bastante macio e altamente elástico. O couro assim obtido pode absorver e eliminar facilmente grandes quantidades de água. São utilizados óleos de peixe com índice de iodo entre 155 e 170, acidez livre de 15% a 18% e teor de insaponificáveis menor que 1%.

O curtimento com aldeídos utiliza basicamente o formaldeído ou o glutaraldeído.

Enxugamento e Rebaixamento:

O rebaixamento visa igualar a espessura do couro. Porém antes de tal procedimento este deve perder o excesso de água que apresenta. O couro, após a operação de enxugar, é deixado em repouso de 8 a 24 horas a fim de que volte à espessura normal.

Neutralização:

Também chamada de desacidificação, elimina por meio de produtos auxiliares suaves, ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral ou formados durante o armazenamento.

Recurtimento:

É realizado para correção da flor. Em geral os couros apresentam muitos defeitos como arranhões, bernes e carrapatos. Para corrigir tais defeitos é necessário realizar o lixamento. Para tanto o couro é então recurtido. O recurtimento enrijece a flor e elimina sua elasticidade, permitindo a ação da lixa. O recurtimento também pode ser realizado com o intuito de incorporar as partes mais pobres em substâncias dérmicas, permitir a estampagem e facilitar a colagem na placa de secagem.

Tingimento:

Os corantes utilizados são de dois tipos: os cromóforos (que tornam uma substância colorida) e os auxócromos (responsáveis pela fixação do corante na fibra).

Engraxe:

O engraxe visa conferir maciez ao couro. Nesta etapa aumenta-se a resistência ao esmagamento e o couro torna-se macio e elástico. De uma maneira geral, também melhoram as características físico-químicas. Com esta operação, as fibras do couro ficam envolvidas com o material de engraxe que funciona como lubrificante, evitando a aglutinação destas durante a secagem.

Secagem:

Assim como o engraxe, a secagem é uma operação delicada pois a eliminação inadequada de água leva couros de boa qualidade a couros de qualidade inferior.

A água contida nos couros inclui:

- água de espaços interfibrilares e água superficial
- água absorvida pelos capilares finos e grossos
- água combinada (ligada ou de hidratação)

O produto final deve ter aproximadamente 14% de água representada pela água quimicamente ligada às proteínas e pela água dos capilares finos.

As operações que antecedem o acabamento são:

- Condicionamento ou umectação (consiste na elevação da umidade para 28-32% para possibilitar o trabalho mecânico com o couro).
- Amaciamento ou Palecionamento
- Secagem final (a umidade deve ser reduzida a aproximadamente 14%)
- Recorte (é feito manualmente com facas e objetiva a retirada de dobras e partes inaproveitáveis; uniformiza o contorno do couro facilitando o lixamento)
- Lixamento (corrige a flor)

Acabamento:

O acabamento introduz aspectos definitivos ao couro. Este processo pode melhorar o brilho, o toque, a impermeabilidade à água, resistência à fricção, solidez à luz, etc.

O acabamento baseia-se na aplicação de camadas sucessivas de misturas à base de ligantes no couro.

I.2. O efluente de curtume

O efluente de curtume contém grande quantidade de material putrescível como proteínas, sangue, fibras musculares e substâncias tóxicas ou potencialmente tóxicas tais como sais de cromo, sulfeto de sódio, cal livre e compostos à base de arsênio.

Os sólidos sedimentáveis formam bancos de lodo de aspecto desagradável e cheiro repugnante. Todo o resto da matéria prima (carneça, pêlos, restos de peles) é depositado às margens dos córregos e atrai ratos e moscas.

A carga de efluente é poluente uma vez que contém além dos sólidos em suspensão, alta DBO (demanda bioquímica de oxigênio), altos teores de sulfetos e salinidade, pH elevado e cal livre.

Os despejos da calagem e depilação são extremamente nocivos às instalações de esgotos e aos cursos de água pois os sulfetos transformam-se em H_2S pela ação de ácidos ou de microrganismos. Este composto transforma-se então em ácido sulfúrico na presença de oxigênio, que corrói os encanamentos.

Os colóides e sabões contidos nos efluentes dão origem à formação de grandes quantidades de espumas.

Os despejos das etapas que antecedem o curtimento, muito embora possuam mau cheiro já que estão em processo de decomposição, podem ser reaproveitados como fertilizante na agricultura, pois são ricos em proteínas, sendo rapidamente desintegrados no solo.

Os sólidos de efluentes tratados contêm entre 3 a 5% de cromo e os fragmentos de couro podem conter de 2 a 5% de Cr_2O_3 . O grau de toxidez, neste caso, não é tão preocupante uma vez que o cromo trivalente é a forma menos tóxica do elemento. No entanto, o cromo sedimentado no efluente contém um sério efeito tóxico. Torna-se necessário, portanto, que os curtumes tentem minimizar a descarga deste elemento. Existem algumas técnicas que auxiliam este procedimento. Messerschmidt (1991) sugere algumas:

- Técnicas para aumentar a fixação do cromo na pele a partir da adição de ácidos dicarboxílicos e seus sais, ácido adípico e materiais aromáticos. A Hoescht comercializa um

auxiliar de curtimento com base no ácido glioxílico que permite reduzir a dosagem de cromo no banho e o volume de efluente líquido. Este produto altera quimicamente as fibras de colágeno, permitindo maior número de ligações com o cromo. As fibras de colágeno apresentam cargas livres em terminações carboxílicas e amina. O cromo geralmente se liga apenas às carboxilas, dispostas de forma irregular ao longo do couro. O produto se liga às aminas e o agente curtente se liga então a este. O cromo fica melhor distribuído e com aderência mais forte às fibras. O produto também ajuda na deposição do cromo, diminuindo o número de banhos.

- O uso de reciclados também é utilizado para minimizar o despejo do agente curtente. O cromo sobrenadante é usado para formar a base do próximo banho de curtimento ou piquelagem.

- A precipitação do cromo com uma base proporciona o hidróxido deste elemento, que pode ser facilmente separado do sobrenadante e reutilizado no processo depois de redissolvido. Aconselha-se aumentar o pH acima de 7, pela adição de cal, óxido de magnésio, hidróxido de sódio, sais de alumínio.

Os custos destes tratamentos são elevados e muitas vezes inacessíveis para a maioria dos pequenos e médios curtumes. Por este motivo, torna-se imperativo pesquisar tratamentos alternativos que envolvam, além de boa eficiência, custos baixos.

O impacto ambiental dos despejos de curtume ainda não é totalmente conhecido. Ainda não existem dados exatos, mas sabe-se que neste efluente há cálcio e cromo e não há impedimento para a formação de um cancerígeno, o cromato de cálcio.

I.3. O objetivo da tese

As zeólitas minerais são conhecidas pela sua propriedade de troca iônica. Uma vez postas em solução, o cátion desta solução pode ser trocado por outro existente no mineral. Assim sendo, o cromo que permanece como sobrenadante após o tratamento com base e conseqüente precipitação, pode ser retirado do efluente pela passagem deste por uma coluna de zeólita.

O objetivo desta tese é, portanto, examinar o comportamento de troca dos cátions do mineral pelo cromo trivalente. Para que tal meta seja alcançada, faz-se necessário o estudo do equilíbrio entre o sistema zeolítico e a solução (através de isotermas de troca iônica) e o estudo da troca com efluentes sintéticos (para a verificação do comportamento deste cátion sem interferentes em leito fixo). As isotermas demonstram qual é o comportamento de troca

dos cátions Cr^{+3} pelos cátions de compensação da zeólita, no equilíbrio. Esta análise proporciona conhecimentos sobre o mecanismo desta substituição e como influenciam os parâmetros concentração da solução e temperatura do sistema. O estudo do efluente sintético em leito fixo é interessante na medida em que se pode analisar o comportamento de troca sem, no entanto, se alcançar o equilíbrio, simulando portanto, uma situação real.

Após cumpridas estas etapas, entende-se melhor como ocorre a troca e qual a importância de certos fatores neste fenômeno, e pode-se, portanto, avaliar o comportamento do efluente natural, que, além do agente curtente, possui muitas impurezas. Além do cromo, o efluente que deixa o fulão (reator no qual ocorre o curtimento), muitos outros cátions, tanto inorgânicos como orgânicos, estão presentes nesta solução. A presença destes competidores pode atrapalhar o processo de purificação, em leito fixo, devido ou à competição pelos sítios de troca ou pelo entupimento dos canais microporosos deste mineral.

Desta forma, este trabalho inclui duas linhas: o estudo do comportamento de troca do efluente sintético no equilíbrio e em leito fixo, e o estudo do efluente natural também neste sistema contínuo.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1. O elemento cromo

A descoberta de um mineral por Lehman, em 1766, de cor vermelho laranja brilhante proveniente da Sibéria proporcionou o início do conhecimento de um novo elemento, o cromo. Supunha-se que este mineral fosse um sal de chumbo mas em 1797, Vauquelin e Klaproth estabeleceram que o mineral era um sal de um ácido derivado de um novo elemento. Vauquelin o denominou de cromo, do grego "cor", porque todos os seus compostos eram coloridos. O mineral em questão era a cromita.

A primeira aplicação da química de coordenação do cromo apareceu em 1820. Em 1844 foram descobertos os compostos de Cr^{+3} . O estudo dos compostos de cromila, de organometálicos e da química de alta temperatura foram importantes para a descoberta das valências de 0 a 6 do elemento.

O grupo periódico VIB compreende o cromo, o molibdênio e o tungstênio e representa a quarta família de elementos de transição. A tabela II.1. registra algumas características físico-químicas do elemento cromo.

Tabela II.1. Características físico-químicas do cromo (Ohweiler, 1973).

Propriedade	
Número atômico	24
Configuração eletrônica externa	$3d^5 4s^1$
Peso atômico	51,996
Densidade do sólido a 20°C (g/cm^3)	7,188
Volume atômico (cm^3)	7,24
Ponto de fusão (°C)	1840
Ponto de ebulição (°C)	≈ 2300
Potencial de ionização (eV)	6,76

Os elementos do grupo VIB apresentam vários estados de oxidação e o mais estável é +6. A exceção é exatamente o cromo cujo número de oxidação mais estável é +3. Seus números de oxidação variam de +1 a +6, sendo que +1 é exceção do seu grupo. Os trióxidos dos elementos desta família possuem também a capacidade de formar sais com óxidos básicos. Os mais simples, cromitos, assim como molibdatos e tungstatos, possuem composição análoga à dos sulfatos.

O cromo é um metal branco, brilhante, duro e quebradiço. A estrutura deste metal é cúbica de corpo centrado. A temperaturas baixas, é bastante resistente. Não é oxidado pelo ar mesmo em presença de umidade. Quando o material é aquecido, apenas perde o brilho superficialmente. A quente, o cromo também se combina diretamente com halogênios, enxofre, carbono, nitrogênio, silício, boro e alguns metais. Quando o cromo é eletroliticamente depositado de soluções de Cr^{+3} , o metal contém quantidades consideráveis de hidrogênio provavelmente formando uma espécie de solução supersaturada.

O cromo dissolve-se em ácidos clorídrico ou sulfúrico diluídos. Porém, o ácido nítrico, seja diluído ou concentrado, não tem qualquer ação sobre o metal. O cromo metálico é principalmente usado na fabricação de aços especiais e na produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas. O mais importante minério é a cromita (FeCr_2O_4). O cromo pode ser obtido em forma de sua liga com ferro (contendo carbono), o ferrocromo, via redução direta de cromita com carbono: $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} \Rightarrow 4\text{CO} + \text{Fe} + 2\text{Cr}$. Para a obtenção do metal puro, é preciso partir de óxido de cromo e efetuar a redução aluminotérmica: $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr} + 130\text{Kcal}$.

II.1.1. Compostos de Cr^{+3}

O estado de oxidação +3 é o mais estável do elemento. O Cr^{+3} forma dois diferentes tipos de íons em solução aquosa. Um deles é o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, em geral, simplesmente escrito como Cr^{+3} . Segundo Nightingale (1959), o raio iônico é bastante pequeno, 0,64Å, porém atinge uma dimensão apreciável, 4,61Å, quando na forma hidratada. O Cr^{+3} forma também íons verdes, como por exemplo o $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, ou simplesmente CrCl_2^+ , estável em soluções de cloreto.

Os sais de Cr^{+3} , ordinariamente hidratados, se assemelham muito aos de alumínio. Este íon forma sulfatos duplos com caráter de alúmens. Os sais de cromo hidrolisam em solução aquosa da mesma forma que os de alumínio. O composto Cr_2O_3 é isomorfo do Al_2O_3 .

O Cr^{+3} se caracteriza por sua forte tendência de formar complexos, quase sempre com número de coordenação +6. Os mais numerosos e mais estáveis dos complexos são aqueles em que o cromo se liga ao nitrogênio. Também são conhecidos complexos de Cr^{+3} com halogênios, oxigênio, enxofre e carbono como doadores. Em alguns casos, por exemplo, entre as aminas, ocorrem números de coordenação menores do que 6; valores maiores não são possíveis.

O íon Cr^{+3} é capaz de se coordenar com moléculas de amônia resultando no íon hexaminocromo(III), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$. A amônia se liga firmemente ao cromo de maneira tal que o complexo não sofre dissociação imediata quando compostos que o contêm são dissolvidos em água. Mesmo em ausência de amônia, o íon pode se complexar com outras moléculas e o complexo se comporta como se fosse amoniacal. A substituição de moléculas de NH_3 por água se dá apenas gradualmente. A série de troca de amônia por água termina com a formação do íon hexaquocromo(III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$. O cromo neste estado de valência também é capaz de se complexar com radicais negativos como hidroxila, nitrato, cloreto, brometo, iodeto, etc., formando complexos cuja carga final pode ser negativa.

A multiplicidade de compostos derivados do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ aumenta ainda mais com a formação de subtipos resultantes da substituição de moléculas de NH_3 por outros compostos de nitrogênio (hidroxilaminas, aminas orgânicas, piridina, etc.) ou ainda a substituição de moléculas de água por outros compostos de oxigênio (álcoois, fenóis, éteres, etc.).

Alguns tipos de aminocomplexos exibem o fenômeno da isomeria (estereoisomeria). Por exemplo, os compostos dos tipos $[\text{Cr}(\text{Am})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$ e $[\text{Cr}(\text{Am})_4\text{R}_2]\text{X}$, onde Am é um amino-complexo e X é um haleto, possuem isomeria cis-trans.

As aminas também podem se ligar a vários cátions Cr^{+3} . Geralmente, os vários átomos centrais de cromo se ligam por meio de grupos OH (os quais servem como ponte e são chamados de grupo "ol"). Um exemplo de aminas binucleares é o dos monóis do tipo $[\text{Cr}_2\text{Am}_{10}(\text{OH})]\text{X}_5$ que existem na forma de duas séries isômeras conhecidas como rodo e eritro sais. Pode-se citar também os sais de tetraetilenodiamina-diol-dicromo(III) onde o cátion em questão se liga a duas hidroxilas (Figura II.1).

O óxido de cromo (III) hidratado, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, é obtido de um precipitado verde a partir da adição de íons OH^- a soluções de sais de Cr^{+3} . O precipitado tem um teor variável de água e é denominado de hidróxido de cromo(III) o qual abrange uma série de fases, a saber: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{CrO}(\text{OH})$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ e $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$. A transição $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CrO}(\text{OH})$ ocorre a cerca de 60°C e a transição $\text{CrO}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3$ a $500\text{-}750^\circ\text{C}$ na faixa de 70,3 a 984 Kg/cm^2 .

O hidróxido de cromo (III) é muito pouco solúvel em água. A constante de equilíbrio K é de $6,7 \cdot 10^{-31}$ para a dissociação:

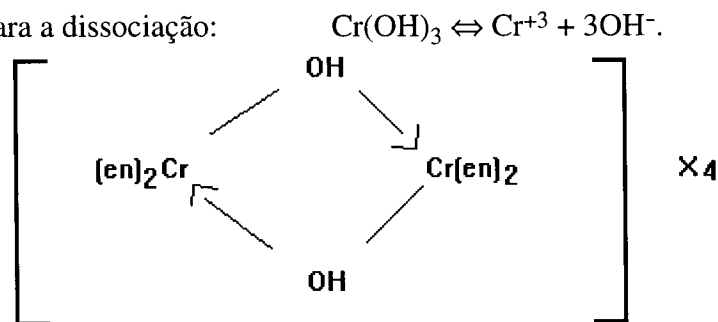
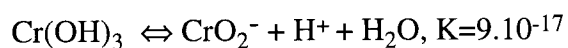
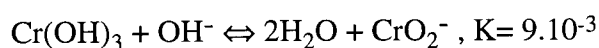


Figura II.1. Representação dos sais de tetraetilenodiamina-diol-dicromo (III)
(Ohweiler, 1973).

O hidróxido de cromo (III) é anfótero. Dissolve-se em ácidos, originando sais de cromo (III), e em álcalis diluídos proporciona o íon cromito, CrO_2^- . Foram registradas as seguintes constantes de equilíbrio:



As soluções concentradas de hidróxidos alcalinos contêm o cromo na forma de íons $[\text{Cr(OH)}_8]^{-5}$, $[\text{Cr(OH)}_7]^{-4}$ e $[\text{Cr(OH)}_6]^{-3}$.

II.1.2. Compostos de Cr^{+6}

O cromo nesta valência representa o estado mais estável do elemento depois do trivalente. O óxido de cromo VI tem caráter ácido e dele deriva o ácido crômico, H_2CrO_4 , conhecido apenas em solução. Por condensação com eliminação de água, o ácido crômico origina ácidos policrômicos: ácido dicrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ácido tricrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ e ácido tetracrômico, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$. Os sais correspondentes, especialmente os cromatos (VI) e dicromatos (VI) são bastante estáveis. Os compostos de cromo ainda incluem halocromatos, derivados do íon cromilo, CrO_2^{+2} , e peroxocompostos.

II.1.3. O cromo no meio ambiente

O cromo ocorre naturalmente como mistura de diversos isótopos: ^{50}Cr (4,31%),

^{52}Cr (83,76%), ^{53}Cr (9,55%) e ^{54}Cr (2,38%). No ecossistema é um nutriente essencial para os metabolismos tanto animal quanto vegetal. No entanto, quando em níveis elevados, provoca doenças como náuseas, ulcerações cutâneas, câncer de pulmão, podendo até mesmo ser fatal se sua concentração alcançar o valor de 0,1mg/g de peso corpóreo. O estado de oxidação VI é a mais tóxica tanto para bactérias bem como para plantas e animais.

Indústrias de metalurgia, curtimento de peles e outros produtos à base de cromo geram grandes quantidades de efluente; por este motivo, torna-se importante entender o comportamento deste elemento em sistemas aquáticos naturais. É necessário também, para fins de controle ambiental, saber exatamente as espécies deste elemento envolvidas bem como as velocidades de migração e suas concentrações.

II.1.3.1. Ocorrência do cromo em ambientes aquáticos e terrestres

A concentração deste elemento varia grandemente com a natureza da rocha ou sedimentos. As maiores concentrações de cromo são encontradas geralmente associadas a grãos bastante pequenos.

Tabela II.2. Exemplos de sólidos que contêm cromo (Richard & Bourg, 1991).

Tipo de sólido	Concentração típica ($\mu\text{mol/g}$)	Faixa encontrada ($\mu\text{mol/g}$)
Litosfera	2,4	1,5-3,8
Granito	0,4	0,02-0,5
Carbonato	0,2	0,02-0,3
Sedimentos em águas marinhas profundas	1,8	1,1-2,1
Matéria fluvial suspensa	3,6	-
Argila	2,3	0,6-11,3
Solo	1,9	0,02-58

Em águas, a faixa de concentração também é bastante larga, como pode ser visto na tabela II.3.

A concentração típica para águas não poluídas ou marinhas é de 50 nmol/l. No entanto, tem-se observado concentrações bastante altas como 4 $\mu\text{mol/l}$. Tal fenômeno pode ser explicado devido a espécies cromato bastante solúveis. Para a maioria das águas não poluídas, a concentração de cromo é de 50 $\mu\text{g/l}$. Este valor é recomendado como água potável pela Comissão de Comunidades Européias, Organização Mundial de Saúde ou ainda pela Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (Richard & Bourg, 1991, Zamzow & Murphy, 1992, Zamzow & Schultze, 1993, Zamzow et al., 1990).

Tabela II.3. Exemplos de ambientes aquáticos que contêm cromo (Richard & Bourg, 1991).

Tipo de água	Conc. típica (nmol/l)	Faixa de conc. (nmol/l)
Água do mar	3	0,1-16
Rios	10	1,0-6,6
Lagos	-	< 2-33
Águas poluídas	-	960-2700

II.1.3.2. O comportamento redox do cromo em ambientes aquáticos

A concentração de Cr^{+3} e Cr^{+6} é regulada pela reação de oxi-redução. A transformação Cr^{+3} em Cr^{+6} ou vice-versa pode ocorrer apenas na presença de outro par redox o qual aceita ou dá os 3 elétrons necessários. Sob condições oxidantes, o cromo está presente na forma aniônica, HCrO_4^- ou CrO_4^{2-} , dependendo do pH. Em sistemas aquáticos naturais, os principais pares são: $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+4}$, NO_2/NO_3 , $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, $\text{S}^{-2}/\text{SO}_4^{2-}$ e CH_4/CO_2 (Richard & Bourg, 1991).

Na oxidação do cromo, o oxigênio dissolvido oxida Cr^{+3} em Cr^{+6} . Porém, como a taxa de oxidação à temperatura ambiente é muito baixa, o cromo trivalente pode participar de outros processos, como precipitação.

No que tange à redução do cromo, efluentes industriais, decomposição de matéria orgânica e redução de sulfatos dissolvidos podem participar deste processo. Esta reação inicia-se rapidamente e decresce após os 5 minutos iniciais e se torna completa depois de 1 dia. Nestes casos, o par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ é o principal responsável por esta redução. A fonte de íons ferro pode ser mineral, como hematita, ou efluentes industriais contendo Fe^{+2} dissolvidos.

Em rios poluídos a concentração de oxigênio é baixa e a redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} é favorecida. O cátion na valência 3 é adsorvido por partículas suspensas, plantas aquáticas ou por sedimentos. O desprendimento do Cr^{+3} é baixo e incompleto. O Cr^{+6} é adsorvido lentamente neste meio.

II.1.3.3. Processos envolvendo Cr^{+3}

O cromo trivalente se comporta como um ácido de Lewis forte e rapidamente forma complexos com uma variedade de ligantes tais como: hidroxilas, sulfatos, amônia, cianeto, sulfocianetos, fluoretos e cloretos, além de ligantes orgânicos sintéticos ou naturais.

Assim como outros cátions metálicos, o Cr^{+3} é rápida e fortemente adsorvido em solos contendo óxidos de ferro e manganês, argilas minerais e areia. O processo é rápido: cerca de 90% do cromo adicionado é sorvido em 24 horas por argilas minerais e óxidos de ferro. A adsorção de Cr^{+3} aumenta com o pH e com a quantidade de matéria orgânica no solo e diminui com a presença de outros cátions inorgânicos ou ligantes orgânicos dissolvidos em solução (Richard & Bourg, 1991).

II.1.3.4. Processos envolvendo Cr^{+6}

Os íons cromato podem ser adsorvidos por óxidos de Mn, Fe e Al, argilas minerais, solos naturais e colóides. O fenômeno de adsorção de Cr^{+6} é uma reação de complexação superficial que envolve cromatos aquosos e sítios específicos de hidroxila. Esta reação é dependente do pH; ou seja, em concentrações diluídas, à medida que o pH aumenta, a porcentagem de íon adsorvidos cai. Este resultado sugere que a adsorção de Cr^{+6} é favorecida em adsorventes que são carregados positivamente em pH ácido a neutro. A presença de ânions competidores tem um efeito drástico na adsorção deste íon. Este efeito varia de acordo com a concentração de tais ânions, incluindo o CrO_4^{-2} e suas afinidades relativas para a superfície sólida além da concentração de seus sítios. São exemplos: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , HCO_3^- , misturas de fosfatos $\text{HPO}_4^{-2}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ na proporção 1:1, MoO_4^{-2} e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$. A adsorção de cromatos na presença de muitos ânions é ainda menor que num sistema binário, particularmente quando há o $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$.

Em ambientes aquáticos naturais, a sorção de cromatos é severamente influenciada pelas condições eletrostáticas impostas pelos ânions que se ligam na superfície sólida. A adsorção de Cr^{+6} em solos e águas deve ser mínima.

II.1.3.5. A migração de cromo em ambientes aquáticos

A solubilidade do cromo é muito dependente do seu estado de oxidação. Outros fatores incluem o pH da água, íons competidores, agentes complexantes e os sólidos naturais os quais servem como adsorventes. Neste contexto, os ciclos hidrogeoquímicos são gradualmente controlados pelas condições ambientais locais além do equilíbrio $\text{Cr}^{+3} \leftrightarrow \text{Cr}^{+6}$, o qual não se estabelece rapidamente. A Figura II.2. resume o ciclo do cromo em ambientes aquáticos.

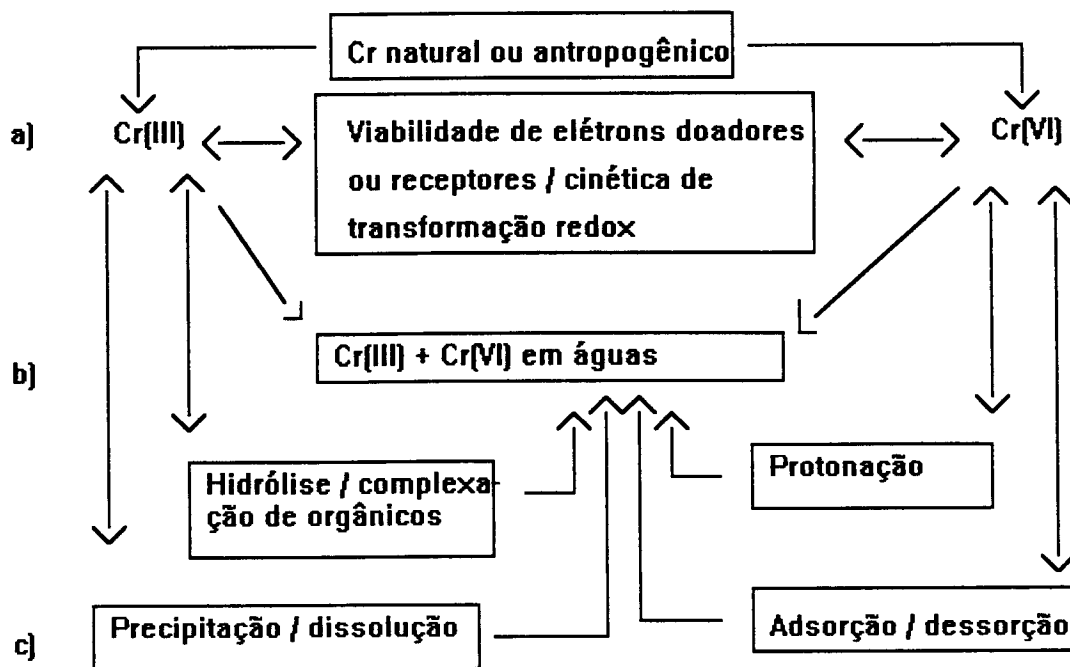


Figura II.2. O ciclo do cromo em ambientes aquáticos: a) processo redox, b) reação homogênea, c) reação heterogênea. (Richard & Bourg, 1991).

O Cr^{+3} não migra facilmente em sistemas naturais pois minerais contendo tal elemento [$\text{Cr(OH)}_3(\text{s})$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, $(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)(\text{OH})_3(\text{ss})$, etc.] rapidamente se precipitam em pH neutro para alcalino e mantêm baixas as concentrações de Cr^{+3} dissolvidas. Em pH neutro para levemente ácido, Cr^{+3} é removido da solução por adsorção sob condições ácidas ($\text{pH} < 5$). A concentração deste cátion dissolvido pode ser maior do que o limite para a água potável (1μ

mol/l) e pode facilmente migrar. Tanto a precipitação quanto a adsorção podem ser inibidas pela complexação com ligantes dissolvidos, como matéria orgânica causando grave poluição (Richard & Bourg, 1991).

Atualmente, não se conhecem todos os mecanismos que regem as reações redox do cromo em ambientes naturais. No entanto, estes conhecimentos são de primordial importância para a melhor compreensão dos ciclos hidrogeoquímicos deste elemento.

II.1.3.6. A toxidez do cromo em solos

Nos solos, uma carga de 500 mg de cromo/Kg de sólido é considerada máxima para que não haja efeitos diversos em colheitas. No entanto, em solos alcalinos, o nível de 1000 mg de Cr^{+3} /Kg não interfere na produção. Solos abundantes em matéria orgânica transformam rapidamente Cr^{+6} em Cr^{+3} independentemente do pH (Messerchmidt,1991).

II.1.3.7. A toxidez do cromo em plantas, invertebrados e peixes

Para os organismos aquáticos a toxidez é geralmente baixa. Para concentrações entre 0,5-5mg Cr^{+3} /l, há inibição de crescimento de plantas aquáticas muito embora o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ possa estimular o crescimento de algumas outras espécies. A toxidez para plantas depende do pH do meio. Da mesma forma, para invertebrados de água doce, a toxidez deste elemento é bastante variável.

O cromo é menos tóxico quando presente em água salgada devido em parte, à competitividade com cátions inibidores. Alterações tanto na dureza quanto na salinidade interferem muito no grau de toxidez (Messerchmidt,1991).

Os peixes são, geralmente, menos sensíveis ao efeito tóxico do cromo que os invertebrados. O pH do meio, o tamanho, a espécie do animal e a temperatura da água influem na suscetibilidade para a intoxicação.

II.1.3.8. A toxidez do cromo em mamíferos

O Cr^{+3} funciona como elemento essencial para os mamíferos já que participa do metabolismo de glicose, lipídio e proteína. Porém, tal cátion, por ser extremamente móvel,

pode se difundir pela membrana celular provocando oxidação e pode também se ligar a outra molécula biológica com resultados tóxicos.

Em seres humanos a toxidez dos cromatos pode ser considerada muito moderada. Foi observado que a água potável contendo de 1 a 25 ppm de cromato não tem efeito tóxico. Pesquisas com outros animais, tais como ratos, coelhos e peixes, concordam com esta afirmação. Entretanto, a ingestão de 10g de cromato pode ser fatal para humanos.

Experiências com cachorros demonstram que a ingestão de alimentos e água contaminados por cromo não alteraram sua aparência nem a velocidade de crescimento. Para aqueles animais tratados com doses superiores a 15 mg de cromato/l foi verificado um aumento brusco deste elemento no fígado.

A atividade do cromo parece estar concentrada na valência 6. O Cr⁺⁶ geralmente é irritante e corrosivo. Considera-se uma intoxicação grave quando há absorção no trato intestinal (Messerchmidt,1991)..

II.2. Zeólitas

II.2.1. Fundamentos

As zeólitas foram descobertas por Cronstedt em 1756, e identificadas como um novo grupo de minerais contendo alumino-silicatos hidratados. Quando aquecida, a zeólita se intumescce dando a aparência de fervura. Daí o seu nome: ZEO (do grego: ferver) e LITA (do grego: pedra). Desde então, tem-se estudado tais minerais, sendo hoje em dia muito importantes também as zeólitas sintéticas.

As zeólitas são sólidos microporosos e cristalinos que contêm cavidades e canais de dimensões moleculares (3 a 10 Å), normalmente chamadas de peneiras moleculares. Muito embora o termo zeólita se restringisse somente a alumino-silicatos (até 1982), desenvolvimentos recentes na química dos alumino-fosfatos realizados pela Union Carbide, expandiram o termo para composições que incluem 13 elementos, entre eles: Li, Be, B, Mg, Co, Mn, Zn, P, As e Ti além dos previamente conhecidos: Si, Al, Ga, Ge e Fe (Vaughan, 1988).

Poucos materiais oferecem tanta diversidade em sua química e estrutura. Ainda que somente cerca de 60 estruturas diferentes sejam conhecidas, dezenas de milhares de estruturas teóricas são possíveis. Muitas das estruturas conhecidas têm alta estabilidade química e

térmica, o que torna estes materiais úteis para uma vasta gama de processos industriais importantes como Catálise, Separação, Purificação e Troca Iônica.

A zeólita possui uma estrutura totalmente organizada. O bloco de construção primária da estrutura zeolítica é composto por um tetraedro (TO_4) no qual 4 átomos de oxigênio rodeiam um átomo central (Si ou Al), formando unidades (SiO_4) e $(AlO_4)^-$.

Estas estão conectadas entre si dando origem a pequenas unidades de construção secundária (SBU), as quais em conjunto formam um poliedro. As zeólitas já foram classificadas de várias formas. Uma das classificações mais conhecidas se baseia nas SBU.

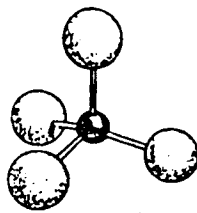


Figura II.3. Representação dos tetraedros TO_4 (Breck, 1984).

O conjunto de poliedros interconectados origina a estrutura de vários cristais zeolíticos específicos. Os vértices do poliedro representam átomos de Si e Al e as linhas, átomos de oxigênio. A Figura II.4. apresenta algumas estruturas de zeólitas comerciais.

Diferentes combinações na mesma estrutura de construção secundária podem gerar inúmeras zeólitas distintas. Elas são convenientemente divididas em estruturas porosas uni, bi ou tridimensionais como mostra a Figura II.4. para representação de materiais comerciais deste tipo.

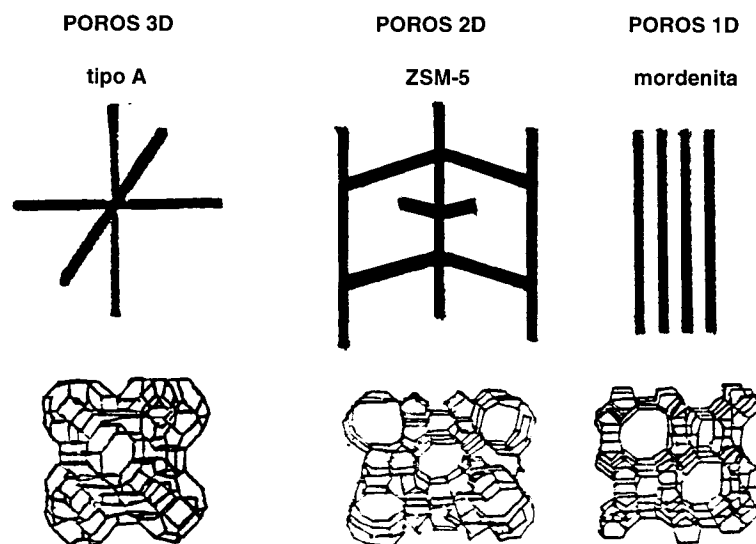


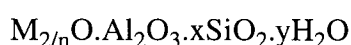
Figura II.4. Exemplos de zeólitas comerciais com poros de dimensões diferentes. A

zeólita tipo "A" possui 3 canais que se interceptam através da estrutura (3D). A ZSM5 tem 2 canais -2D (um reto e outro senoidal). A mordenita apresenta apenas um sistema simples de canais (1D). (Vaughan, 1988).

SiO_2 é neutra, porém a inserção de íons Al^{+3} deixa uma carga total negativa na estrutura, a qual é compensada por um cátion que não participa da mesma. São os chamados cátions de compensação, geralmente alcalinos e alcalinos terrosos. Os cátions de compensação se localizam nos poros ou cavidades da estrutura. Devido a esta característica, estes cátions estão relativamente móveis e são passíveis de troca. A característica de troca iônica adiciona versatilidade às propriedades destes materiais, proporcionando várias aplicações diferentes nos processos. Quanto maior for a substituição dos íons Si^{+4} por cátions de menor valência (frequentemente alumínio e gálio), maior será o número de cátions de compensação e por consequência, maior a capacidade de troca iônica (CTC) da zeólita. A esta substituição de silício por outros elementos dá-se o nome de substituição isomórfica.

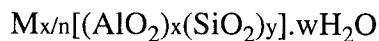
Dos 60 tipos de zeólitas conhecidos, apenas 11 são usados comercialmente. A maioria das zeólitas comercializadas são materiais sintetizados com a mais alta pureza, utilizando-se precursores inorgânicos na faixa de 100 a 160°C.

As zeólitas podem ser representadas pela fórmula:



onde x é geralmente maior ou igual a 2 desde que os tetraedros de AlO_4^- estejam ligados somente aos de SiO_4 . Segundo a regra de Löwnstein (Breck, 1984), em uma zeólita, nenhum tetraedro de AlO_4^- é seguido diretamente por outro semelhante e sim por outro tetraedro de SiO_4 . Para a fórmula apresentada, n é a valência do cátion de compensação. A estrutura contém canais nos quais estão os cátions e as moléculas de água. Estas, em muitos casos, são removidas contínua e reversivelmente. Em muitos tipos de zeólitas, minerais ou sintéticas, a troca iônica e a desidratação podem produzir mudanças estruturais. Em muitas zeólitas a desidratação causa o surgimento de pequenos sistemas de canais os quais contêm sérios problemas de difusão. Em outros casos, a desidratação perturba irreversivelmente a estrutura e a posição dos cátions de compensação. A estrutura colapsa parcialmente e a desidratação não é completamente reversível. Para que a zeólita seja usada como peneira molecular, é necessário que sua estrutura após a completa desidratação se mantenha intacta.

A fórmula estrutural da zeólita é melhor representada pela fórmula da cela unitária:



onde M é o cátion de valência n, w é o número de moléculas de água e a razão y/x, conhecida como SAR, é uma das maneiras de se caracterizar uma zeólita. A soma (x+y) se refere ao número total de tetraedros por cela unitária. O conteúdo entre colchetes representa a composição estrutural.

II.2.2. A adsorção em zeólitas

As primeiras observações experimentais de adsorção de gases em zeólitas bem como seu comportamento como peneiras moleculares foram conduzidas primeiramente em zeólitas naturais.

O fenômeno de hidratação e desidratação em zeólitas naturais atraiu muitos investigadores. As pesquisas sobre a adsorção de gases foram inicialmente realizadas em zeólitas cujas estruturas se mantinham inalteradas após desidratação.

Em 1840, Damour observou que os cristais de zeólita podem ser reversivelmente desidratados sem qualquer mudança visível em sua aparência ou morfologia. A idéia de que as estruturas de zeólitas desidratadas são similares a esponjas é devido a G. Friedel que observou a adsorção de vários líquidos como álcool, benzeno, clorofórmio, dissulfeto de carbono e mercúrio. Os índices de refração da zeólita mudavam durante a adsorção. Para os gases tal fenômeno foi estudado por F. Gradjean em 1909. Ele observou que a chabazita adsorve amônia, ar, hidrogênio, dissulfeto de carbono, sulfeto de hidrogênio, iodo e bromo. Em temperaturas mais elevadas até mesmo vapor de mercúrio era adsorvido (Breck, 1984).

Cristais de chabazita desidratada adsorvem rapidamente vapores de água, metanol, etanol e ácido fórmico. No entanto, não há praticamente adsorção quando expostos a acetona, éter ou benzeno. McBain deduziu, a partir destas observações, ou seja, a partir do tamanho das moléculas, que as aberturas dos poros desta zeólita deviam ser menores que 5 Å de diâmetro. Segundo a classificação de Dubinin (Gregg, 1982) adotada oficialmente por "International Union of Pure and Applied Chemistry" para tamanhos de poro de acordo com sua espessura estática da camada de nitrogênio adsorvido, materiais microporosos são aqueles cuja espessura é menor que 20Å. As zeólitas, portanto, podem ser consideradas como materiais microporosos. Os diâmetros dos poros destes alumino-silicatos são muito próximos às dimensões de várias moléculas de gases ou líquidos, e, em consequência, algumas zeólitas adsorvem determinadas moléculas de dimensões suficientemente pequenas mas excluem

outras de dimensões maiores. Classificaram-se, então, as zeólitas como peneiras moleculares, assim como determinados carvões ativados.

A partir de 1954, as zeólitas com propriedades de peneiras moleculares começaram a ser empregadas em larga escala para secagem de gases e em 1959 para a separação industrial de parafinas lineares das ramificadas. Atualmente 10% da produção industrial de zeólitas é empregada em processos de separação de compostos por adsorção e secagem. As mais utilizadas são a mordenita, a clinoptilolita e a chabazita (Breck, 1984).

A quantidade de gás ou líquido adsorvido por um sólido depende da pressão, da temperatura e da natureza do gás e do líquido. Quando expostos a um fluido, os canais das zeólitas desidratadas se enchem das moléculas de tal fluido até a saturação, a partir da qual não há mais adsorção. Conclui-se então que a isoterma de adsorção de zeólitas é normalmente do tipo de Langmuir (tipo I), característico de material microporoso e está representada na Figura II.5.

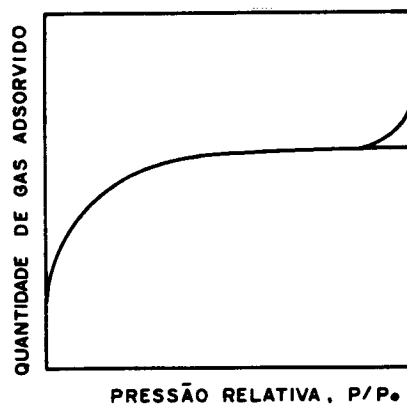


Figura II.5. Isoterma de adsorção tipo I (Gregg, 1982).

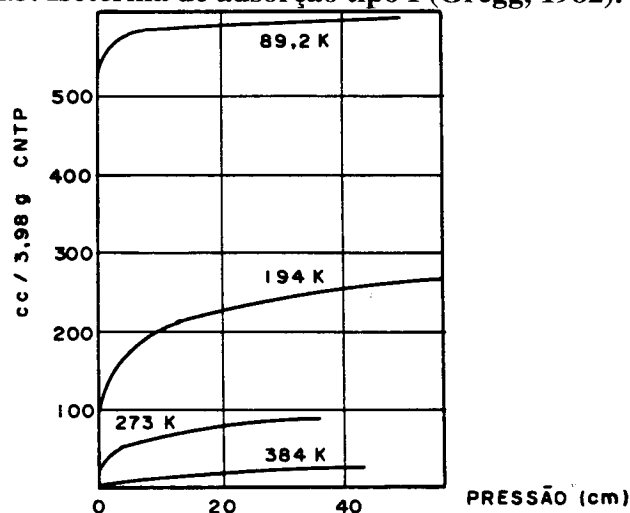


Figura II.6. Adsorção de nitrogênio em chabazita a diferentes temperaturas (Breck, 1984).

A adsorção diminui com o aumento da temperatura. Pela Figura II.6., observa-se que a 89,2K ocorre a adsorção total em pressões bem baixas, abaixo de 100 torr (1torr = 0,1 cm Hg).

Devido à estrutura cristalina da zeólita, a adsorção também depende da polaridade e polarizabilidade da molécula. A forma da isoterma é determinada pelas energias de interação molécula-zeólita. Uma molécula polar como a água é adsorvida fortemente. Neste caso, a isoterma tem forma reta.

II.2.3. As zeólitas naturais

As zeólitas ocorrem na natureza em fendas e cavidades de basaltos ou em rochas sedimentares. Elas comumente se apresentam como pequenos cristais brancos ou incolores. Alguns tipos de zeólita podem ter coloração devido a impurezas como óxido de ferro finamente dividido. Suas composições e purezas variam muito de acordo com o depósito de origem.

Muitos depósitos zeolíticos foram identificados por muitas expedições de exploração conduzidas por grandes corporações como Union Carbide, Mobil, Shell, Grace e Anaconda. As zeólitas de origem basáltica possuem interesse apenas mineralógico, uma vez que sua extração é cara, além de apresentarem uma distribuição bastante irregular e em quantidades reduzidas. No entanto, as zeólitas oriundas de rochas sedimentares são extremamente abundantes. Seus depósitos se encontram em dezenas de países entre os quais, Estados Unidos, Japão, Itália, Bulgária, Hungria, Alemanha, Coreia, Cuba, México e Inglaterra. No Brasil são conhecidas duas regiões básicas onde se encontram zeólitas: no nordeste e na bacia do Paraná, ambas de origem basáltica (Murata et al, 1987). Nesta última região foram registradas a presença de: heulandita, esolecita, estilbita, laumontita, mesolita, mordenita, analcima, chabazita e thomsonita.

As zeólitas naturais têm sido comercializadas para diversos tipos de aplicação tais como purificação de gás natural (chabazita), remoção de resíduos radioativos (clinoptilolita), remoção de amônia de efluentes (clinoptilolita), etc. (Rupp, 1994). O fenômeno de adsorção tem sido utilizado para a remoção de cromo hexavalente. Como esta valência está associada a ânions, a simples troca iônica não é possível. Santiago et al., (1992) fizeram a adsorção de grandes moléculas orgânicas como etil-hexa-decil-dimetil-amônio em zeólita de origem natural, e nelas se adsorveram íons dicromato. Tal aplicação é um exemplo da vasta gama de utilidades que este material pode ter.

Clinoptilolita:

Clinoptilolita é a zeólita natural mais abundante (Ackley & Yank, 1991). Este tipo de zeólita foi considerada como um novo mineral a partir de 1923 por Schaller. Até então a clinoptilolita era classificada como ptilolita (mordenita). Em 1934, Hey e Bannister mostraram que a clinoptilolita poderia ser considerada como uma heulandita rica em silício. Este mineral tem alta resistência térmica. O aquecimento até 750°C não altera sua estrutura original. Alietti (1972) também comenta conclusões de Mumpton, publicadas em 1960, o qual afirma que tal característica se deve exatamente a esta alta concentração de silício. Alietti também se utiliza dos trabalhos de Mason e Sand (1960), os quais afirmam que a resistência térmica da clinoptilolita é devida aos seus principais cátions de compensação (Na, K), os quais são monovalentes. As heulanditas, por serem ricas em cálcio, teriam menor resistência. A estrutura da clinoptilolita está representada na Figura II.7. e suas principais características são (Breck,1984):

- Grupo estrutural: 7
- Fórmula do óxido característico: $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- Unidade da cela característica: $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6 \cdot (\text{SiO}_2)_{30}]24\text{H}_2\text{O}$
- Razão Si/Al: 4,24-5,25
- Cátions de compensação: Na, Ca, K, Mg
- Simetria: monoclínica
- Abertura dos poros: 4,6 x 5,5 - 4,4 x 7,2 Å
- Maior molécula adsorvida: O_2

Os parâmetros de cela unitária para $(\text{Na}, \text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ são: $a = 17,62\text{Å}$, $b = 17,91\text{Å}$, $c = 7,39\text{Å}$ e $\beta = 116,267^\circ$. O volume de poros da clinoptilolita é estimado em 0,13-0,17 cm^3/g . Devido à sua relativamente baixa densidade catiônica (3 cátions bivalentes / célula unitária, ou 6 cátions monovalentes / célula unitária) o volume catiônico tem um efeito pequeno no volume total de poros.

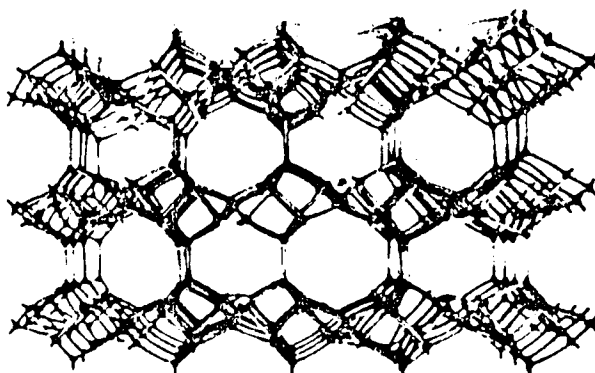


Figura II.7. Estrutura da clinoptilolita (Ackley et al., 1992).

A estrutura desta zeólita consiste em uma série de canais interconectados. Este sistema bidimensional é composto por canais "A" (anel de 10 membros) e "B" (anel de 8 membros) os quais são paralelos entre si. Os canais "C", (anel de 8 membros) se localizam ao longo do eixo "a", interceptando os canais anteriores. Os cátions de compensação, principalmente Na, K, Mg e Ca, se localizam nos sítios M(1)-M(4), esquematizados na Figura II.8. A Tabela II.4. apresenta as principais características dos canais e sítios catiônicos encontrados na clinoptilolita.

Tabela II.4. Características dos canais e sítios catiônicos na clinoptilolita (Ackley et al., 1992).

Canal	Anel tetraédrico / eixo do canal	Sítio catiônico	Principal cátion	Dimensão ≈ do canal (ÅxÅ)
A	10/C	M(1)	Na, Ca	7,2 x 4,4
B	8/C	M(2)	Ca, Na	4,7 x 4,1
C	8/A	M(3)	K	5,5 x 4,0
A	10/C	M(4)	Mg	7,2 x 4,4

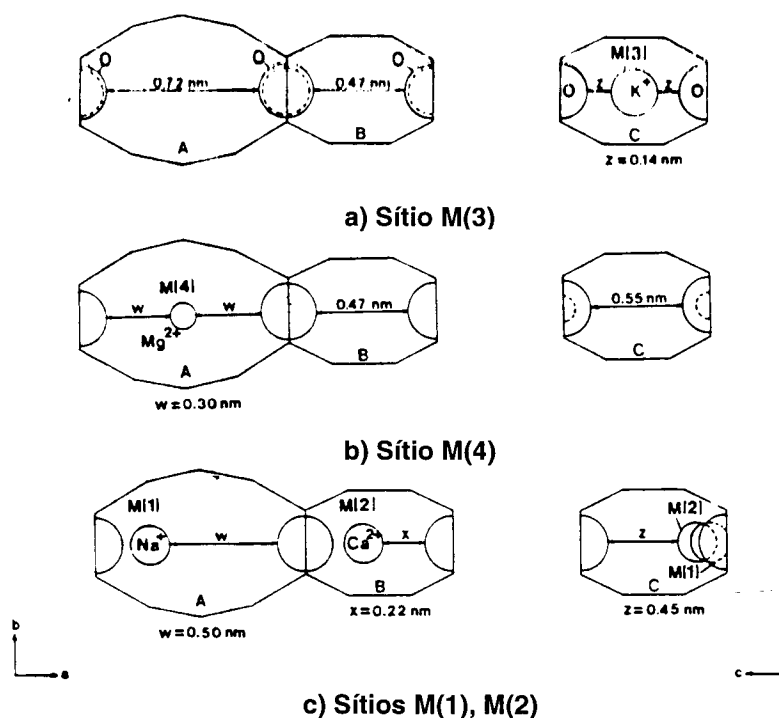


Figura II.8. Diagrama dos canais, localização dos sítios na clinoptilolita (Ackley et al., 1992).

Quando se utiliza esta zeólita para adsorção seletiva de gases, grandes diferenças são encontradas devido exatamente à posição onde os cátions se encontram. Como mostrado na Figura II.8., íons Mg^{+2} bloqueiam somente anéis de 10 membros do canal "A" enquanto que o Ca^{+2} pode bloquear parcialmente todos os 3 canais ocupando os sítios M(1) e M(2). A localização precisa dos cátions e das moléculas de água na estrutura, no entanto, ainda não está totalmente conhecida. Clinoptilolitas, tanto naturais como modificadas, contêm alguns cátions cujas localizações estruturais ainda são desconhecidas. Em princípio, todos eles são cambiáveis, a menos que a estrutura possua algum defeito.

Pequenas quantidades de Fe^{+3} são comumente detectadas nesta zeólita. Este íon pode ter a função de cátion de compensação; no entanto, a maioria deles se localiza na estrutura tetraédrica da rede.

Czáran et al. (1988) afirmam que, muito embora a razão Si/Al seja próxima a 5 (SAR próximo a 10) e a capacidade de troca catiônica 2,3 meq/g, os resultados obtidos experimentalmente podem variar bastante. Isto se deve ao fato da zeólita ser natural, estando, portanto, sujeita a impurezas. A clinoptilolita estudada por estes autores possui razão Si/Al maior que 5, o que indica a presença destes elementos fora da rede. Foi constatado, também, que a soma dos cátions existentes na zeólita é menor do que o número de equivalentes de alumínio, indicando que nem todos eles têm função de cátions de compensação.

Mordenita:

Com respeito à mordenita, esta é a zeólita natural mais rica em silício (Breck, 1984). Cada tetraedro pertence a um ou mais anéis de 5 membros. Esta zeólita possui uma alta estabilidade térmica, provavelmente como consequência do grande número destes anéis, os quais são energeticamente favorecidos em termos da estabilidade.

Com relação aos cátions de compensação, são conhecidas 4 posições das 8 existentes no cristal hidratado. As outras 4, bem como a localização das moléculas de água continuam desconhecidas. Sabe-se, também, que cátions grandes como Cs^{+} não podem ocupar as posições ocupadas por Na^{+} . A representação da estrutura desta zeólita pode ser observada na Figura II.4. Outras características das mordenitas são apresentadas abaixo (Breck, 1984):

- Grupo estrutural: 6
- Fórmula do óxido característico: $Na_2OAl_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 6H_2O$
- Unidade de cela característica: $Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}]_{24}H_2O$
- Razão Si/Al: 4,17-5,0

- Cátions de compensação: Na, Ca
- Simetria: ortorrômbica
- Abertura dos poros: 2,9 x 5,7 - 6,7 x 7,0 Å
- Maior molécula adsorvida: C₂H₄

II.2.4. As zeólitas sintéticas

As zeólitas sintéticas são materiais de alta pureza e são utilizadas para uma vasta gama de aplicações; desde craqueamento catalítico de mais de 20 milhões de barris por dia de óleo cru, até como dessecante em laboratório. A maioria das zeólitas sintéticas são produtos termodinamicamente meta-estáveis na síntese uma vez que, além de condições bem precisas de temperatura, pressão e tempo, são necessários reagentes específicos e ambientes reacionais bem monitorados, principalmente quando se necessita de um alto controle de homogeneização e nucleação.

A síntese das zeólitas envolve matérias - primas como: fontes de silício e alumínio, templates (direcionadores de estrutura) além de outras soluções e sementes. Os reagentes mais comuns são: fontes de silício (a partir de silicato de sódio ou sílica coloidal), fontes de alumínio (de aluminato de sódio e boemita), e hidróxidos de sódio ou potássio. Metacaulin, a forma calcinada da argila caulin, é rica em sílica e alumina e também pode ser utilizada como fonte de tais elementos. Os reagentes devem ser misturados em quantidades pré-determinadas para formar um gel homogêneo, o qual deve ser envelhecido nas condições desejadas. Os reagentes devem ser adicionados e misturados sequencialmente. Em alguns casos o modo de agitar ou a seqüência de adição alteram a estrutura do gel resultante e as taxas de reação, cristalização e até mesmo a estrutura do produto final, não só o tamanho do cristal bem como a natureza e o nível de impurezas. Os reatores utilizados industrialmente variam de tanques de capacidade de 10.000 galões (38 m³) até autoclaves de alta pressão de algumas centenas de galões. A produção é de aproximadamente 120 Kg/m³. Os reatores geralmente são do tipo batelada e operam com temperaturas entre 90-180°C e diferentes pressões e pH, de acordo com o tipo de zeólita a ser sintetizada (Vaughan, 1988).

Durante a síntese ocorre a cristalização do material. Este pode ser esquematizado da seguinte forma: monômeros de Si(OH)₄ e Al(OH)₃ hidratados se combinam para formar as unidades de construção secundárias na solução, os quais promovem o crescimento do núcleo. A Figura II.9. apresenta a cristalização de 3 zeólitas diferentes (Vaughan, 1988).

Geralmente a síntese de zeólitas proporciona a ocorrência de duas ou mais fases cristalinas misturadas a reagentes na fase gel. A seqüência de cristalização da faujasita comercial, por exemplo, é mostrada na Figura II.10. e indica, inicialmente, a formação da zeólita desejada e logo em seguida a formação de um tipo de zeólita intermediária, a gmelita. Após um longo período de síntese forma-se um produto altamente indesejável, NaP (garronita), caso a zeólita faujasítica seja utilizada como catalisador (Vaughan, 1988).

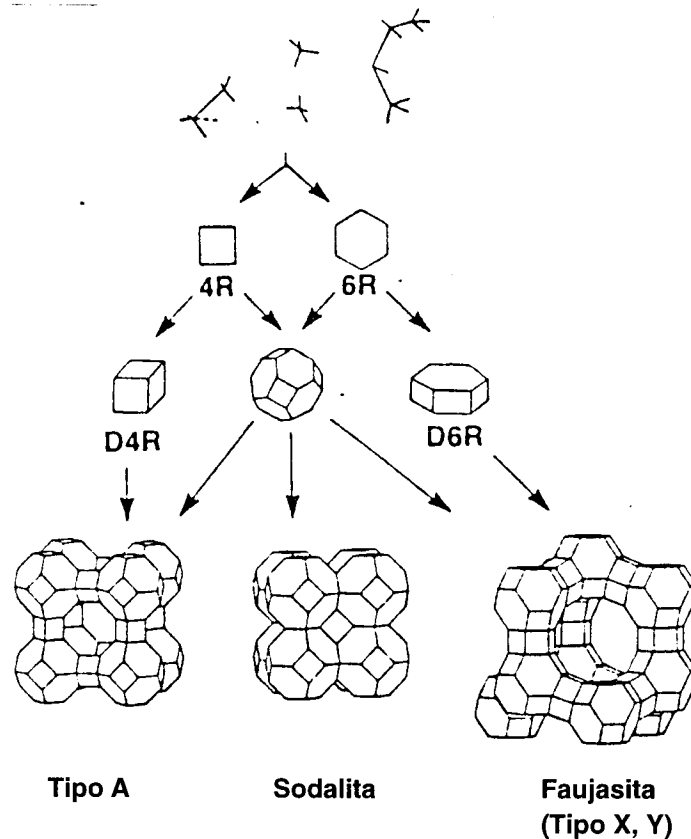


Figura II.9. A formação da zeólita (Vaughan, 1988).

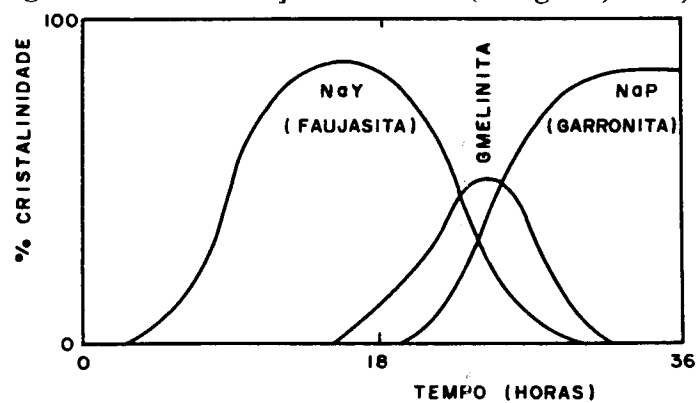


Figura II.10. Uma seqüência de cristalização típica. Neste caso para faujasita. O produto de interesse está presente em um pequeno intervalo de tempo. (Vaughan, 1988).

II.2.5. A troca iônica em zeólitas

Como já discutido, a estrutura zeolítica apresenta-se como uma rede de átomos de Si e Al ligados entre si por oxigênio. Esta estrutura origina uma carga negativa no alumínio já que este tem número de oxidação +3. Torna-se necessário, então, neutralizar a carga com "cátions de compensação", os quais podem ser trocados. Quanto maior a quantidade de alumínio, ou seja, menor SAR, maior será a capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita.

A propriedade de troca iônica foi primeiramente observada há mais de um século em zeólitas naturais. A facilidade com que este mineral trocava seus cátions conduziu muitos pesquisadores a utilizá-las para diminuir a dureza da água. Assim como as zeólitas naturais, as sintéticas também são capazes de trocar seus cátions de compensação. Basta colocar em contato a zeólita com uma solução diluída do sal do cátion desejado. A maioria das trocas nestes materiais sintéticos ocorre rapidamente (5 a 30 minutos) em temperaturas moderadas (20 - 80°C). Para a zeólita Linde A, apenas 30 segundos são necessários para a troca (Townsend, 1991).

A capacidade de troca catiônica está diretamente relacionada com a quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica. Assim sendo, baixas razões Si/Al, isto é, altas concentrações de alumínio, favorecem a troca. Porém, para uma boa eficiência de intercâmbio, outros parâmetros devem ser observados, tais como: a natureza das espécies catiônicas em solução e as espécies aniônicas a estas associadas, o solvente empregado e a temperatura. Cátions de maior carga e menor raio são preferidos pela zeólita. No entanto, cátions de grande raio de hidratação, mesmo que de carga alta, podem ser recusados por efeito estérico, já que os canais zeolíticos são de dimensão molecular. Os cátions podem ser excluídos total ou parcialmente da superfície interna. Porém, caso o cátion seja aceito, seu tamanho deve ser tal que a troca completa seja possível sem o total preenchimento do espaço livre. O solvente influi na mobilidade do cátion e a temperatura favorece a troca (Townsend, 1991).

Geralmente, quando um cátion é trocado por outro, não há mudança na estrutura zeolítica. No entanto, existem casos documentados nos quais uma fase de transformação ocorre principalmente se estiverem envolvidos cátions monovalentes (Townsend, 1991).

Além destas considerações, qualquer discussão sobre a troca iônica em zeólitas deve considerar formulações termodinâmicas e cinéticas. Tais formulações não são únicas para zeólitas. São geralmente aplicáveis a outras classes de trocadores iônicos como argilas e resinas.

A troca iônica envolve, basicamente, uma reação química entre duas fases. Na realidade, pode haver um número variável de fases e espécies trocadoras, porém, para simplificar, serão feitas as considerações para dois cátions reagentes e duas fases.

Deve-se ressaltar que a troca iônica, principalmente em zeólitas, é um fenômeno "bulk", ou seja, não é uma reação superficial e sim global. Além disso, a reação é estequiométrica, com neutralidade elétrica de cada fase sendo mantida. Por estas razões, não é interessante se referir a tal processo como adsorção, não somente porque a adsorção é frequentemente não estequiométrica mas também porque o termo implica uma reação superficial. Deve-se levar em conta, também, que a água é utilizada como referência termodinâmica. O solvente pode ter um grande efeito em várias propriedades da reação de troca incluindo a posição do equilíbrio (Townsend, 1991).

No processo de troca iônica existe mais que uma etapa controladora. Não necessariamente a difusão é a etapa mais lenta. Há casos nos quais o processo de troca é muito mais lento que a difusão nos canais. Mesmo quando a difusão é realmente a etapa controladora, ainda há a possibilidade de que o processo lento seja aquele dentro do próprio cristal (difusão controlada pela partícula iônica) ou então através de uma "camada limite estática" existente entre a solução externa e a superfície cristalina (difusão pelo filme). Mesmo que os cristais sejam agitados fortemente esta camada pode permanecer. A difusão pelo filme não depende das propriedades da zeólita (Townsend, 1991).

II.2.5.1. Os ânions na troca iônica

Os ânions presentes na zeólita ou em solução diferenciam as duas fases. Enquanto os cátions dentro dos canais zeolíticos e na solução externa estão normalmente livres para se moverem, os ânions da zeólita estão presos pois, neste caso, a própria estrutura zeolítica constitui a carga negativa. Tal fato origina consequências, tais como (Townsend, 1991):

- geralmente a "normalidade" (número de equivalentes de carga unitária/volume) de uma zeólita é fixado; tal não é verdade para a fase de solução, onde dentro dos limites de solubilidade dos sais no solvente, a normalidade pode variar. A única maneira de mudar a concentração do sal na fase zeolítica é alterando a relação Si/Al da estrutura.
- enquanto os ânions em solução aquosa podem, em princípio moverem-se livremente de fora para dentro da zeólita, a estrutura aniônica do sólido não pode fazer o

mesmo com relação à fase solução. Ao penetrarem pela zeólita, os íons negativos levam consigo uma quantidade estequiométrica de cargas positivas.

II.2.5.2. Características importantes da zeólita perante a troca iônica

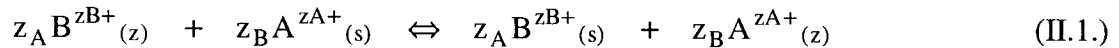
Como as zeólitas são materiais cristalinos, sua estrutura aniônica é constituída por um arranjo regular de íons de silício, alumínio e oxigênio, formando canais microporosos de tamanhos específicos e de dimensões moleculares. Podemos fazer as seguintes considerações com relação ao tamanho dos microporos:

- Seleção do íon: dependendo do tamanho do íon, estes podem ou não entrar nos canais devido ao impedimento estérico.
- Exclusão devido ao volume: os canais podem ser largos o suficiente para a difusão dos íons sem restrições severas, mas o tamanho dos cátions pode ser tal que um cátion em particular pode neutralizar a carga negativa da estrutura bloqueando o canal e impedindo o acesso de outros cátions para a troca. Na verdade, a soma dos volumes de todos os cátions para a neutralização da estrutura aniônica pode ser maior do que o espaço possível dentro da zeólita. Quando isto ocorre, observa-se uma troca parcial dos cátions, não devido a um efeito de seleção do íon mas sim, por um efeito de volume.
- Sítios de troca diferentes: o arranjo tridimensional das zeólitas pode ser associado com os sítios de troca. Para uma única cela, pode-se falar em sítios com energias de interação diferentes. Um bom exemplo deste efeito é o grupo das faujasitas. Nestes materiais, um grande número de sítios diferentes é identificado. Associado com cada tipo de sítio há uma população iônica particular e uma energia particular (Townsend, 1991). Como consequência, torna-se difícil remover cátions de certos sítios mesmo não havendo qualquer impedimento estérico para troca.
- Mudanças da fase: depois da troca, os cátions podem sofrer nucleação formando uma nova fase dentro da fase antiga. Esta recristalização resulta numa zeólita diferente. Este efeito é comumente visto pela presença de histerese na isoterma de troca iônica (Townsend, 1991).

A análise destes fenômenos nos leva à conclusão que a capacidade de troca total com respeito a um cátion particular é muito menor do que o esperado pela razão Si/Al. Esta diferença entre a capacidade de troca teórica e a observada na prática é significativa em muitas aplicações envolvendo zeólitas.

II.2.5.3. Teoria da troca iônica em zeólitas

O processo de troca iônica pode ser representado pela equação:



onde: (z)= zeólita, (s)= solução, z_A e z_B são as valências dos cátions trocadores "A" e "B".

A equação representa somente a troca entre um cátion originário da zeólita e outro, originário da solução. Entretanto, se a zeólita tiver outros cátions de compensação passíveis de troca, pode-se escrever uma equação para cada um deles.

O comportamento de troca pode ser evidenciado através das isotermas. Estas podem ser obtidas experimentalmente e representadas de forma gráfica. Elas apresentam as concentrações de determinado íon tanto na fase zeolítica quanto em solução num sistema em equilíbrio. O objetivo da análise do equilíbrio de troca iônica em zeólitas é a obtenção de uma medida de seletividade da zeólita por um outro íon ou um grupo de íons. O termo isoterma indica que a temperatura deve ser mantida constante. Neste sistema tanto a zeólita quanto a solução são mantidas isonormais (conforme definição anterior de normalidade). A isoterma é então construída relacionando-se a fração de equivalente X_{AS} do cátion em equilíbrio com a solução contra a fração de equivalente X_{AZ} do mesmo cátion na zeólita. A fração de equivalente pode ser definida como a proporção de capacidade de troca da fase que é neutralizada pelo cátion A e pode ser expressa para as duas fases como se segue:

$$X_{AS} = \frac{z_A n_A}{z_A n_A + z_B n_B}, \quad X_{AZ} = \frac{z_A \tilde{n}_A}{z_A \tilde{n}_A + z_B \tilde{n}_B} \quad (\text{II.2.})$$

onde n_A e n_B são os moles/unidade de volume de cada fase. O sinal ($\tilde{}$) indica a fase zeolítica.

Genericamente, as isotermas obtidas experimentalmente podem ser de 5 tipos (de "a" a "e"), segundo classificação utilizada por Breck (1984).

Isotermas do tipo "a" indicam que o cátion em solução é preferido pela zeólita sobre toda a faixa de composição do sólido. Isotermas do tipo "b" indicam que o cátion que entra mostra uma seletividade reversa com o aumento da fração equivalente na zeólita. Isotermas do tipo "c" mostram que a zeólita não é seletiva para o cátion em solução. Isotermas do tipo "d" mostram que a troca não é completa, embora o cátion que entre seja inicialmente preferido. As

isotermas do tipo "e" indicam o efeito da histerese que pode resultar da formação de duas fases zeolíticas. A Figura II.11. esquematiza o comportamento das isotermas.

Uma outra maneira de classificar as isotermas é sugerida por Townsend (1991). Estas são classificadas em 4 categorias:

- Isotermas do 1º tipo são mostradas na Figura II.12.(a) e representam sistemas relativamente simples. São observados 3 comportamentos distintos nesta figura: o caso 1 indica que a zeólita não é seletiva para o íon que entra, o caso 2 indica que a zeólita não possui uma seletividade definida e o caso 3 mostra que a zeólita dá preferência, ou seja, é seletiva ao íon que está em solução.

- Isotermas do 2º tipo (Figura II.12.(b)) apresentam-se de forma sigmóide, indicando a mudança na seletividade como função de X_{AZ} .

- Isotermas do 3º tipo (Figura II.13.(a)) são caracterizadas por um platô e nesta região, uma histerese. Estas isotermas são comuns em sistemas nos quais houve a cristalização de uma nova fase internamente à zeólita, em consequência da reação de troca.

- Isotermas do 4º tipo (Figura II.13.(b)) são típicas de zeólitas que possuem um limite para a troca inferior ao valor teórico. A existência deste limite pode ser uma consequência dos fenômenos de peneira molecular ou exclusão devido ao volume (secção II.2.5.2.).

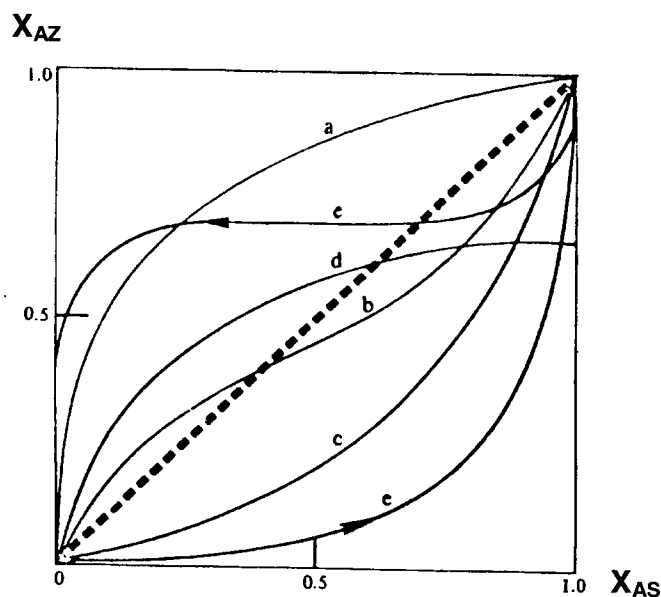


Figura II.11. As isotermas de troca iônica (Breck, 1984)

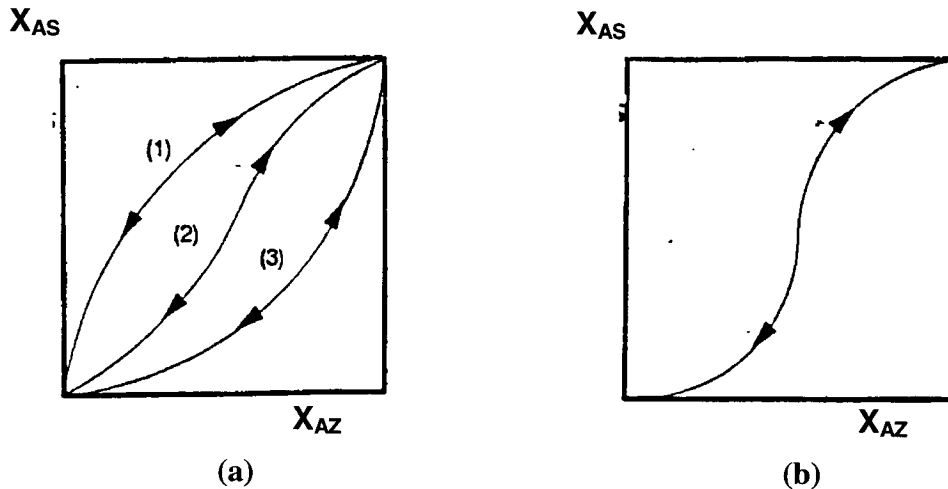


Figura II.12. (a) Isothermas de troca do 1º tipo: 1) seletividade ao íon que sai, 2) não seletiva, 3) seletividade ao íon que entra. (b) Isotherma de troca do 2º tipo: reversível e sigmóide. Exibe uma mudança de seletividade em função do nível de troca. (Townsend, 1991).

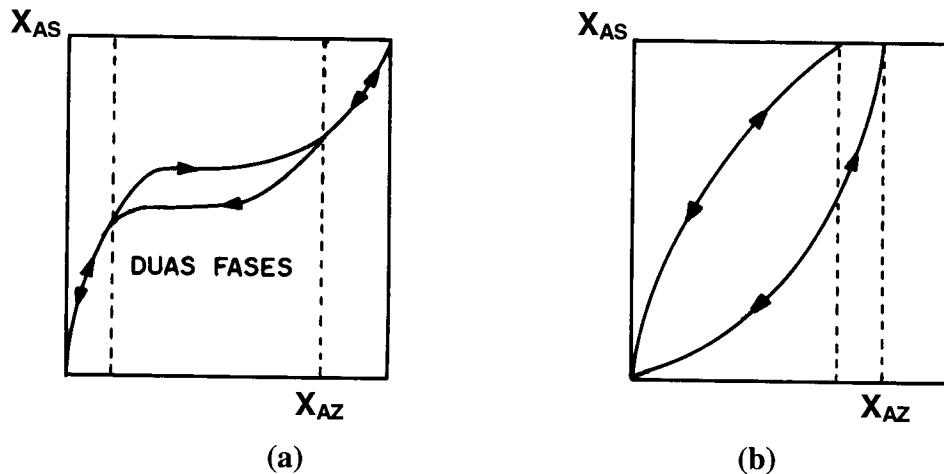


Figura II.13. (a) Isotherma de troca do 3º tipo. Não há reversibilidade na região do platô. Comportamento característico de separação de fases e coexistência de duas fases separadas sobre a faixa de composição (histerese). (b) Isotherma do 4º tipo. Exibe tanto o comportamento seletivo como o não seletivo em relação ao íon que entra. Observa-se claramente que o limite de troca é menor que o esperado pela CTC teórica. (Townsend, 1991).

A partir do conhecimento das isothermas de troca torna-se possível analisar definições associadas, tais como seletividade e afinidade.

A seletividade em troca iônica se refere à preferência que a zeólita dá por um cátion em relação a outro, a uma dada composição de equilíbrio. A seletividade pode ser expressa matematicamente em termos do quociente de duas razões, onde estas razões representam as quantidades relativas dos referidos cátions nas duas fases em equilíbrio:

$$\alpha = \frac{X_{AZ} / X_{AS}}{X_{BZ} / X_{BS}} \quad (\text{II.3.})$$

α também é chamado de fator de separação e pode ser avaliado pelos valores relativos de duas áreas como mostrado na Figura II.14. Da análise das isotermas verifica-se que α é função da composição da fase trocadora, portanto a seletividade pode variar. A seletividade é medida diretamente como função da composição.

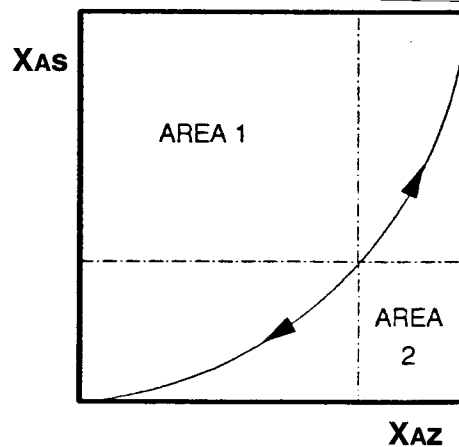


Figura II.14. Avaliação gráfica do grau de separação. α pode ser calculado como:

$$\alpha = \text{área I} / \text{área II} \text{ (Breck, 1984).}$$

Afinidade é um termo que tem um significado termodinâmico relacionado com os potenciais químicos μ de cada componente.

A definição de afinidade é dada por:

$$A = - \sum_{\text{todas as fases}} \frac{\mu_B - \mu_B^{\text{eq}}}{z_B} \quad (\text{II.4.})$$

onde μ^{eq} = potencial químico de um componente particular no equilíbrio.

A afinidade define a direção da troca iônica; para que a reação ocorra no sentido direto, da esquerda para a direita (vide representação da reação de troca), "A" deve ser positiva. "A" está relacionada com a energia livre de troca mas não com a função padrão.

Existem, além de seletividade e afinidade, algumas constantes também de origem termodinâmica que auxiliam na explicação qualitativa e quantitativa dos fenômenos. A constante de Kielland (Kc), por exemplo, é importante para o entendimento do mecanismo de troca e do número de sítios de mesma energia envolvidos nesta reação (Barrer, 1974, Barrer & Klinowski, 1977). Kc é definido como:

$$Kc = \frac{X_{AZ}^{ZB} (m_s^B)^{Z_A} \gamma_B^{Z_A}}{X_{BZ}^{Z_A} (m_s^A)^{Z_B} \gamma_A^{Z_B}} = \frac{X_{AZ}^{ZB} (a_s^B)^{Z_A}}{X_{BZ}^{Z_A} (a_s^A)^{Z_B}} \quad (\text{II.5.})$$

onde m_s^i = molalidade dos cátions em solução, γ_i = coeficientes de atividade e a_s^i = atividades molais. X_{BZ} é a fração de equivalentes do íon "B" na zeólita.

Para os casos onde os coeficientes de atividade não possam ser considerados iguais a 1, pode-se utilizar a equação de Glueckauf (1949) além de outras correções sugeridas a seguir:

O coeficiente de atividade molar pode ser obtido por:

$$\log f = - \frac{A_{xy} (\mu^{0,5})}{1 + B_{ai'} (\mu^{0,5})} \quad (\text{II.6.})$$

onde: A e B são constantes de Debye - Hückel

x e y são as cargas dos íons

ai' = diâmetro iônico médio

μ = força iônica = $1/2 \sum C_i x_i^2$

C_i = concentração molar

Os valores de A e B variam de acordo com a temperatura (Tabela II.5.).

Tabela II.5. Constantes de Debye-Hückel (Maron & Prutton, 1984).

T(°C)	A	B
25	0,5091	0,3286.10 ⁸
40	0,5241	0,3318.10 ⁸
55	0,5410	0,3353.10 ⁸
70	0,5599	0,3392.10 ⁸

Outra correção possível é o ajuste do valor do coeficiente de atividade molar em uma mistura de soluções que contenha um íon comum. Ou seja:

$$\log f(X_1 Y^m) = \log f(X_1 Y) - \frac{[X_1] \left\{ K_1 \log f(X_1 Y) - K_2 \log f(X_2 Y) - \frac{K_3}{1 + I^{-0,5}} \right\}}{4I} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{onde: } I = \mu(X_1 Y) + \mu(X_2 Y) \quad (\text{II.8})$$

$$K_1 = x_2(2x_2 - x_1 + y) \quad (\text{II.9.})$$

$$K_2 = x_1(x_2 + y)^2(x_1 + y)^{-1} \quad (\text{II.10.})$$

$$K_3 = 1/2x_1x_2y(x_1 - x_2)^2(x_1 + y)^{-1} \quad (\text{II.11.})$$

x_1, y correspondem às cargas dos íons

No entanto, para se obterem as constantes de Kielland, deve-se ter γ , coeficiente de atividade molal. Para transformar coeficiente de atividade molar (f) em molal (γ) utiliza-se:

$$f = \gamma(1 + 0,001m \text{ PM}) \quad (\text{II.12.})$$

onde: m = concentração molar do íon

PM = peso molecular do eletrólito

Nota-se que, para cada ponto da isoterma, ou seja, para cada concentração da solução, tem-se uma única fração X_{AZ} e X_{BZ} e conseqüentemente um único valor de K_c . Na construção de isotermas, muitas vezes a quantidade máxima de troca não alcança 100% ($X_{AZ} = 1$). Barrer & Klinowski (1972-b) sugerem então normalizar X_{AZ} :

$$X_{AZ}' = \frac{X_{AZ}}{X_{AZ}^{\max}} \quad (\text{II.13.})$$

Desta forma os valores da constante de Kielland podem ser obtidos de forma normalizada (K_c').

Os diagramas de Kielland, gráficos de $\log K_c' \times X_{AZ}'$, podem ser representados tanto por funções lineares como não lineares. Retas indicam a presença de sítios de troca de mesma energia. Quaisquer outras funções representam dois ou mais tipos de sítios de troca com energias distintas. O tipo de diagrama de Kielland obtido está relacionado com o

comportamento da isoterma. Isotermas sigmóides do 2º tipo geralmente originam diagramas de Kielland lineares, isto é:

$$\log K_c = C_0 + 2C_1 X_{AZ} \quad (\text{II.14.})$$

onde C_0 e C_1 são coeficientes.

C_1 , neste caso, é negativo. Isotermas do 3º tipo, no entanto, originam sempre diagramas lineares com C_1 positivo.

Como K_c depende do tipo de isoterma pode-se concluir que nem sempre zeólitas artificiais, que em princípio possuem todos os sítios de troca iguais, originam diagramas lineares. Da mesma forma, zeólitas naturais, que contenham uma infinidade de impurezas, zeolíticas ou não, podem originar retas. Para que este fenômeno ocorra, basta que somente os sítios de mesma energia consigam trocar seus cátions, ou seja, basta que o cátion a ser trocado, por algum motivo, não seja preferencial para a zeólita e apenas em alguns sítios ocorra a troca. As figuras II.15. e II.16. ilustram um caso de zeólita artificial que possui um único sítio de troca, identificado pelo aspecto retilíneo do diagrama de Kielland.

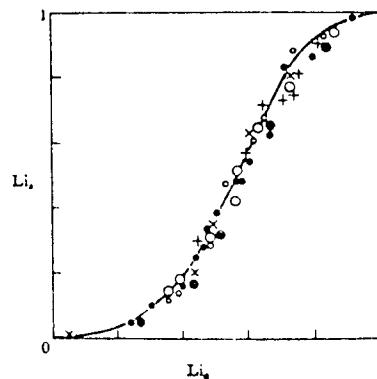


Figura II.15. Isoterma de troca $\text{Na} \leftrightarrow \text{Li}$ em cancrinita hidratada: 25°C (o); 85°C (o) e 110°C (x) (Barrer, 1974).

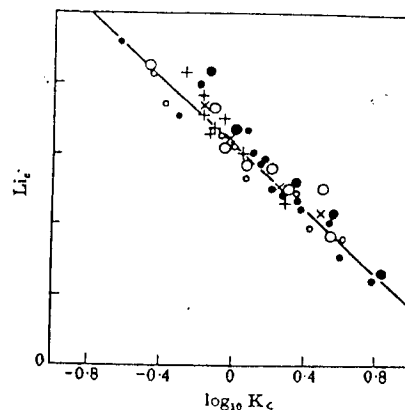


Figura II.16. Diagrama de Kielland para a troca $\text{Na} \Rightarrow \text{Li}$ em cancrinita hidratada (Barrer, 1974).

Muito embora matematicamente assumam-se que a distribuição dos cátions trocados na zeólita ocorra de maneira aleatória, sabe-se que existe uma energia de interação quando dois cátions "A", originalmente em solução, ocupam sítios adjacentes. Esta energia extra, denominada de "W", é considerada nula quando um sítio é ocupado por "A" e outro por "B". Este fenômeno explica porque as trocas nunca são completas ($X_{AZ} < 1$). Barrer (1974) demonstra que valores negativos de C_1 correspondem a valores positivos de "W", ou seja, esta energia extra é endotérmica e os íons "A" tendem a se evitar. Da mesma forma, valores positivos de C_1 correspondem a "W" negativo, energia exotérmica, e os íons "A" tendem a se unir.

Atualmente, sabe-se que isotermas do 1º tipo podem ser consideradas como ideais pois "W" é aproximadamente nulo. Isotermas do 2º tipo possuem "W" > 0 (energia endotérmica) e isotermas do 3º tipo possuem "W" < 0 (energia exotérmica) (Barrer, 1974, Barrer & Klinowski, 1977). A Figura II.15. pertence ao 2º tipo e possui C_1 negativo, evidenciado na inclinação da reta da Figura II.16.

Os diagramas curvilíneos de Kielland são observados quando as isotermas obtidas não correspondem à classificação de 2º ou 3º tipos. Como exemplo cita-se o trabalho de Chen et al. (1990), os quais estudaram o comportamento de troca do sistema La-Na-Y. Foram obtidas duas isotermas: uma a 27°C e outra a 60°C. Foram adicionadas massas diferentes de NaY a 100 ml de solução de LaCl_3 0,1N contidas em recipientes de polipropileno. As isotermas obtidas são do tipo "d" (Breck, 1984) e mostram a alta seletividade da zeólita NaY por cátions La^{+3} . O aumento da temperatura pouco altera o comportamento de troca neste caso, já que o patamar alcançado a 27°C foi de $Z_{\text{La}} = 0,69$ e a 60°C, $Z_{\text{La}} = 0,71$. O cálculo de K_c mostra que para o sistema LaCl_3 -NaY, em ambas as temperaturas, existem sítios de troca de diferentes tipos. A Figura II.17. mostra a inflexão característica destes sistemas.

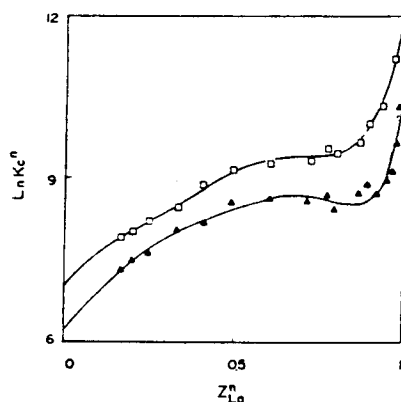


Figura II.17. Diagrama de Kielland para o sistema LaCl_3 -NaY a 27°C (\blacktriangleright) e 60°C (\square) (Chen et al., 1990).

Quando os diagramas de Kielland não são retas, ou seja, há mais de um tipo de sítio de troca, ajustam-se os pontos experimentais a polinômios do tipo:

$$\log K_c = C_0 + 2C_1X_{AZ} + 3C_2X_{AZ}^2 + \dots \quad (\text{II.15.})$$

A partir do conhecimento da função $K_c = f(X_{AZ})$, Gaines & Thomas (1952) mostraram como se pode obter os coeficientes de atividade da fase cristalina (zeolítica):

$$\ln(f_c^B)^{ZB} = (Z_B - Z_A)X_{AZ} + X_{AZ} \ln K_c + \int_0^{X_{AZ}} \ln K_{cd}(X_{AZ}) \quad (\text{II.16.})$$

$$\ln(f_c^A)^{ZB} = -(Z_B - Z_A)X_{BZ} + X_{BZ} \ln K_c + \int_{X_{BZ}}^1 \ln K_{cd}(X_{BZ}) \quad (\text{II.17.})$$

onde f_c^A e f_c^B são os coeficientes de atividade da fase zeolítica. A partir destes dados, pode-se avaliar as atividades dos cátions A e B na zeólita, já que estas podem ser expressas por:

$$a_c^A = f_c^A \cdot X_{AZ} \quad (\text{II.18.})$$

$$a_c^B = f_c^B \cdot X_{BZ} \quad (\text{II.19.})$$

II.3. Teoria do leito fixo

Existem muitos parâmetros que podem ser medidos ou calculados para melhor caracterizar um leito fixo. Para este trabalho torna-se necessário conhecer o tempo médio de residência além das curvas de ruptura.

II.3.1. Tempo médio de residência

Todo o projeto de reatores envolve, de alguma forma, o tempo que o fluido demora dentro do reator. Para os reatores ideais, considera-se que todos os "pacotes de fluido" permanecem um mesmo tempo no sistema. No entanto, para uma abordagem mais real, considera-se a existência de uma distribuição de tempos de residência, DTR - curva $E(t)$ cuja curva identifica um pico, chamado de tempo de residência médio (τ). Este tipo de curva está exemplificado na Figura II.18 (Levenspiel, 1974).

τ pode ser calculado através da expressão:

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (\text{II.20.})$$

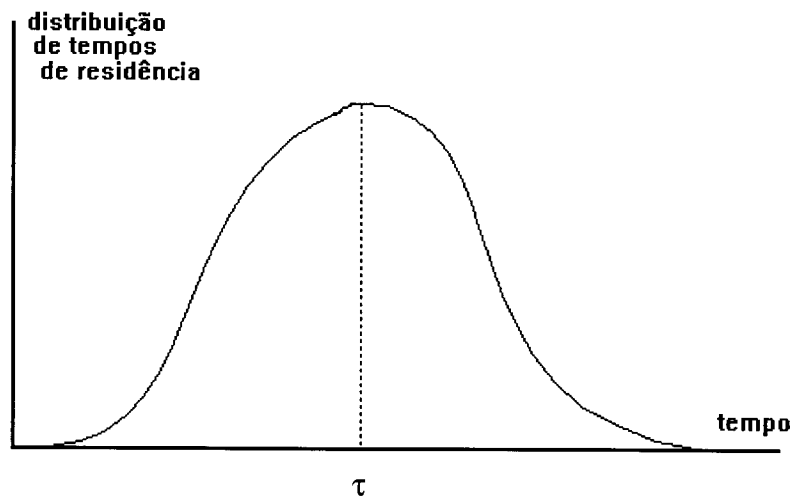


Figura II.18. Exemplo de curva de distribuição de tempos de residência.

II.3.2. Curvas de ruptura

Para a definição destas curvas é importante conhecer o conceito da zona de transferência de massa. A zona de transferência de massa é a região da coluna de leito fixo onde o componente iônico presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema. Particularmente no estudo do comportamento de troca em zeólitas (Rupp, 1996), observa-se uma rápida formação de uma zona estável de transferência de massa, a qual progride através do leito durante a etapa de sorção, trocando rapidamente os íons. Como consequência destes fatos, tem-se que o processo de troca ocorre preferencialmente em uma região limitada do leito, a qual flui progressivamente pelo leito a uma taxa constante, determinada pela vazão de operação, concentração de soluto e capacidade específica de troca do sorvente.

O comprimento de transferência de massa depende de vários fatores, a saber (Rupp, 1996):

- velocidade superficial do fluido e comprimento do leito: o comprimento da zona de transferência de massa aumenta com estes parâmetros;
- sistema sorvente/sorbato: uma grande afinidade do sorbato pelo sorvente diminui a zona de transferência de massa. As isotermas de troca mostram claramente esta afinidade;

- tamanho da partícula do sorvente: a zona de transferência de massa é aumentada com diâmetros médios de partículas maiores. Como a taxa de adsorção depende da taxa com a qual os íons entram em contato com a superfície da partícula zeolítica e da velocidade de difusão em seu interior. Geralmente, para aumentar a taxa de transferência de massa, diminui-se o tamanho das partículas, muito embora haja um aumento da perda de carga;

O movimento progressivo das zonas de transferência de massa pode ser representado pelas curvas de ruptura, nas quais a ordenada corresponde à concentração de efluente (C) e a abscissa corresponde à duração de fluxo através da coluna, ou seja, o tempo (t) ou volume empregado (V). A Figura II.19. ilustra a curva de ruptura, mostrando o comportamento de troca num leito até a saturação do sistema. Nela, se destacam 2 pontos: o ponto de ruptura (que, para o cromo corresponde a 5% da concentração do fluido) e o ponto de exaustão (quando a concentração de saída é igual à concentração de entrada). A partir destas definições pode-se calcular, por integração gráfica, as capacidades de troca catiônica efetiva ($CTC_{efetiva}$) e total (CTC_{total}), as quais estão relacionadas com os pontos de ruptura e exaustão do leito.

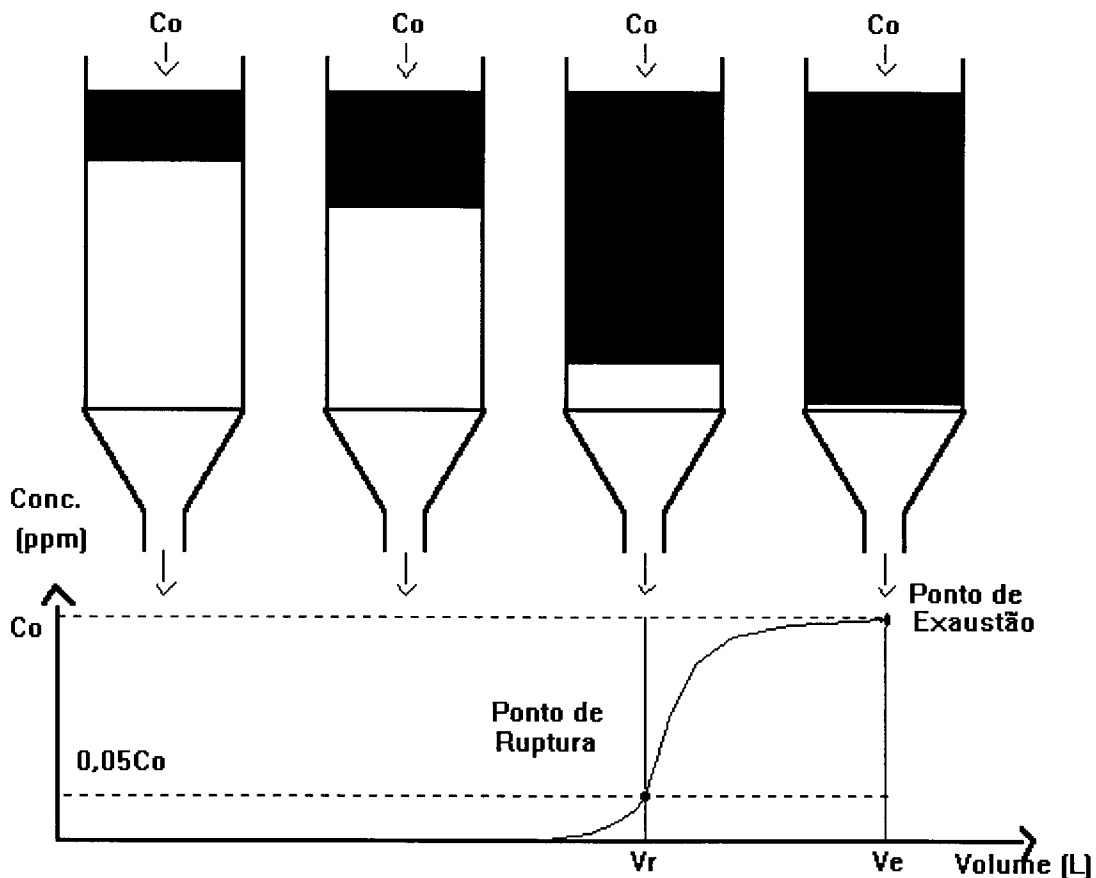


Figura II.19. Curva de Ruptura para um sistema de troca iônica em um reator de leito fixo (Rupp, 1996).

$$CTC_{efetiva} = \int_0^{V_r} (C_o - C)dV \cdot 1/V_z \quad (II.21.)$$

$$CTC_{total} = \int_0^{V_e} (C_o - C)dV \cdot 1/V_z \quad (II.22.)$$

onde: V_r = volume de ruptura, V_e = volume de exaustão, C_o = concentração inicial e V_z = volume de zeólita.

A eficiência da coluna, ou seja, a razão entre a quantidade de cátions trocada nos pontos de ruptura e de exaustão, η , pode ser expressa, portanto, por:

$$\eta = \frac{CTC_{efetiva}}{CTC_{total}} \times 100 \quad (II.23.)$$

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1. O pré-tratamento da zeólita

Devido à sua origem natural, muitos cátions fazem a compensação da carga dos alumínio da rede. Vários autores (Loizidou et al. - 1992, Semmens & Martin - 1988, Williford et al. - 1992, Zamzow et al. - 1990) afirmam que uma zeólita pré-tratada, ou seja, mais homo-iônica, troca mais facilmente estes cátions de compensação pelos da solução.

Vários procedimentos de pré-tratamento podem ser realizados. Semmens & Martin (1988) por exemplo, compararam o desempenho de troca de amostras de uma mesma zeólita (clinoptilolita) pré-tratada de várias formas: a amostra I referiu-se à clinoptilolita original. A amostra II constituiu-se da I tratada em leito fixo com uma solução contendo 116 ppm de Ca, 9 ppm de Mg e 70 ppm de Na a uma vazão de 5bv/h, ou seja, 5 volumes de leito/h, por 24 horas. A regeneração foi realizada com 20bv de NaCl 1N. Esta seqüência foi repetida 4 vezes após o enxágue com água deionizada.

A amostra III se constituiu da II quando esta foi submetida a uma solução contendo 16 ppm de Ca, 9 ppm de Mg e 120 ppm de Na, também por 24 horas. A regeneração foi feita com 20-30bv de NaCl 2N a uma vazão de 5bv/h. A zeólita regenerada foi lavada com água deionizada.

A amostra IV foi obtida da III a qual foi posta em contato com NaCl 2N a uma vazão < 1bv/h por um período de 5 dias. Seguiu-se a lavagem com água do material.

A comparação das amostras indica um aumento na concentração de sódio e na capacidade de troca catiônica (CTC) ou seja, a amostra IV troca mais facilmente seus cátions Na⁺ por outros presentes em solução. Para a clinoptilolita, Semmens & Martin afirmam que aproximadamente 10% de Na⁺, 50% de Ca⁺² e todo o Mg⁺² parecem não ser trocáveis provavelmente devido às impurezas na zeólita.

Williford et al. (1992) utilizam como pré-tratamento para a clinoptilolita de diâmetros entre 0,35 e 0,84 mm períodos sucessivos de contato de duração de 30 minutos com NaCl 1M e NH₄Cl 1M. Este procedimento elimina da zeólita cátions indesejáveis como K⁺ ou Ca⁺² deixando essencialmente NH₄⁺. A clinoptilolita obtida desta forma é convertida na forma

sódica através da agitação desta com solução de NaCl 1M com pH ajustado para 11,5 - 12,0 por 24 horas. A zeólita é então lavada para eliminar qualquer cloreto ou amônio existentes.

Loizidou et al. (1992) utilizaram várias amostras de clinoptilolita, mordenita e ferrita naturais pré-tratadas com NH_4^+ ou Na^+ . O pré-tratamento foi realizado sobre 20g de cada tipo de zeólita, com 300ml de uma solução de NaCl ou NH_4NO_3 1M, a 70°C por 24 horas. A solução é substituída por outra, diariamente, por um período de 8 dias. As amostras são lavadas em água destilada e secas a 80°C e novamente postas em contato com solução saturada de NaCl ou solução de NH_4NO_3 por várias semanas. A posterior troca destes cátions por Cr^{+3} revela que o comportamento de troca é pouco influenciado pelo cátion de compensação (NH_4^+ ou Na^+) e mais fortemente dependente do tipo de mineral empregado.

Papachristou et al.(1993) trataram amostras de clinoptilolita a fim de obterem zeólitas homo-iônicas na forma sódica e amônica. Para tanto, soluções de NaCl e NH_4NO_3 , ambas 1N, foram utilizadas. A clinoptilolita na forma amônica obteve uma capacidade de troca superior à forma sódica quando o íon em solução era o Ni^{+2} .

C'eranic' & LuKic' (1989) pré-trataram a clinoptilolita com soluções de NaCl 3mol/dm^3 , a uma temperatura de $55-60^\circ\text{C}$ a uma razão líquido-sólido de 25, por duas horas. Após a 13ª troca a zeólita tornou-se homo-iônica.

Hewitt et al.(1991) prepararam 3 amostras de clinoptilolita com metodologias diferentes. O primeiro método envolve uma coluna de zeólita (20cm^3) por onde passam, por 3 vezes, 100cm^3 de água. A segunda amostra foi obtida através do tratamento com 2dm^3 de solução de NaCl 15%, em um leito zeolítico, a uma vazão de $20\text{cm}^3/\text{min}$. O terceiro método consiste primeiro na agitação de 20cm^3 de zeólita com 150cm^3 de solução de HNO_3 10% por 1 hora. Logo em seguida a zeólita foi obtida na forma sódica pela passagem no leito de 1dm^3 de solução de NaCl 15%, a uma vazão de $20\text{cm}^3/\text{min}$. Quando estas amostras foram utilizadas para a adsorção de trimetil-chumbo, todas apresentaram eficiência superior a 95%.

Haralambous et al. (1992) utilizaram amostras de clinoptilolita com diâmetro de partícula entre 0,16-0,60mm. Na tentativa de se obterem zeólitas homo-iônicas, foram adotados 3 procedimentos: a amostra A foi obtida através do contato de 20g de zeólita com 300ml de solução de NaCl 1M, a 70°C . Esta solução foi substituída a cada 24 horas por 8 dias. A amostra B foi preparada a partir da anterior, a qual foi tratada com 2 litros de solução de NH_4Cl 0,5M e em seguida com 2 litros de NaCl 1M, a uma vazão de $200\text{ml}/\text{min}$. A amostra C foi obtida a partir da B, a qual, por sua vez, foi preparada pela lavagem com 2 litros de solução de NH_4Cl 0,5M e depois com 7 litros de NaCl 1M. Seguiu-se lavagem com NaCl 1M de pH = 10 (ajustado com NaOH) a uma vazão de $20\text{ml}/\text{min}$. Todas as 3 amostras foram

lavadas e secas a 80°C. Depois deste procedimento todas as amostras foram postas em contato com solução saturada de NaCl por várias semanas. Foram realizadas análises de raios-X, as quais constataram que a zeólita manteve a sua estrutura após os pré-tratamentos. Quando estas amostras foram utilizadas para a obtenção de isotermas de troca com NH_4^+ , a amostra C foi a que se mostrou mais eficiente.

Czárán et al.(1988) prepararam amostras de zeólita com diferentes cátions. O procedimento seguido constituiu-se no tratamento de porções de 20g de zeólita com 200cm³ de solução 0,5N de NaCl, KCl, MgCl₂ e CaCl₂ o qual foi repetido 3 vezes por 4 horas cada. A razão sólido/líquido era de 1g para 50cm³. A análise dos resultados mostra que a amostra mais homo-iônica foi a tratada com K⁺, ou seja a sequência de seletividade é: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$. Quanto mais hidratado o íon, mais difícil a sua troca na clinoptilolita. Para que o cátion atue como cátion de compensação deverá se desfazer, ao menos em parte, das moléculas de água que o rodeiam. Os tamanhos dos raios hidratados propostos por Nightingale (1959) explicam, por efeito estérico, a sequência acima apresentada. A tabela III.1. mostra os raios hidratados destes cátions confirmando os dados de pré-tratamento obtidos por Czárán et al.

Tabela III.1. Raio hidratado (rH) de alguns cátions (Nightingale, 1959).

Cátion	rH (Å)
K	3,31
Na	3,58
Ca	4,12
Mg	4,28

Kesraoul-Ouki et al. (1993) pesquisaram a chabazita e a clinoptilolita, ambas de origem natural. As amostras recebidas foram condicionadas e posteriormente tratadas. O condicionamento consistia no pré-tratamento das amostras com 50mg/l de sódio e 100mg/l de cálcio agitadas por um período de 24 horas. As zeólitas foram então misturadas a 100 ml de uma solução de NaCl 2N, também pelo mesmo tempo. Após este tratamento, as zeólitas se tornaram sódicas. O material foi lavado com água destilada. O tratamento foi realizado tanto nas zeólitas condicionadas, como nas sem condicionamento. Tais amostras foram tratadas com NaOH, a diferentes concentrações, por 24 horas e logo em seguida, lavadas. A capacidade de troca da zeólita condicionada e tratada é 28 a 31 vezes maior que a da zeólita sem qualquer tratamento. Os autores afirmam que o estado homo-iônico melhorou a capacidade de troca.

Ackley & Yang (1991) utilizaram a clinoptilolita pré-tratada para a separação de CH_4 e N_2 por adsorção. O pré-tratamento mostra que a zeólita é mais seletiva a K^+ e menos seletiva a íons Mg^{+2} , sendo a sequência: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{+2} \approx \text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2}$. Amostras homo-iônicas foram obtidas depois de um período de 7 a 21 dias para cátions monovalentes. Zeólitas homo-iônicas bivalentes foram conseguidas somente com pressão de 2 atm e 121°C por vários dias. Acredita-se que a baixa aceitação por íons Mg^{+2} pela zeólita se deva também às impurezas contidas no sal $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A maioria dos autores confirmam a importância do pré-tratamento do material zeolítico. Muitos deles se empenham na obtenção de zeólitas sódicas ou amônicas demonstrando que estes cátions, quando possuem uma função de compensação na rede são mais facilmente trocáveis que outros. Foram propostos diversos procedimentos baseados mais nas observações empíricas e nos equipamentos disponíveis que exatamente numa lógica científica. Há, porém, um objetivo comum: a obtenção de materiais naturais homo-iônicos.

III.2. Construção de isotermas de troca iônica

Vários procedimentos podem ser citados para a construção da isoterma. Muitos deles mantêm a massa da zeólita fixa variando a concentração da solução, porém outros preferem trabalhar com uma solução fixa e variar as massas da zeólita. Tanto um procedimento como o outro partem do princípio de que o equilíbrio deve ser atingido e assim cada ponto do gráfico da isoterma leva, em média, 7 dias para ser obtido.

Semmens & Martin (1988) descrevem o procedimento de troca da isoterma a partir de massas variáveis de clinoptilolita, nas quais se adicionavam 100 ml de uma solução de nitrato do metal de interesse em pH de 4,0. Os recipientes eram mantidos sob agitação, em um agitador rotatório, por 7 dias. Durante este período o pH foi controlado com adição de 0,1 N de soluções de HNO_3 ou NaOH . O sistema era então filtrado. Foram analisadas as trocas com cádmio e cobre. As isotermas obtidas têm seus valores alterados conforme o pré-tratamento realizado (ver item III.1.), porém a forma do gráfico se mantém invariável (Figura III.1).

Huang & Hao (1989) afirmam que em $\text{pH} > 9,5$ o silício presente na mordenita acaba por se solubilizar. Em pH ácidos são as ligações Al-O que se tornam bastantes fracas. Assim sendo, qualquer troca que se deseje, deve ocorrer perto de valores neutros de pH, pois desta forma evita-se a redução da capacidade de troca. Zamzow & Murphy (1992) indicam que a zeólita natural não se degrada apreciavelmente a valores de $\text{pH} > 2$.

Dyer et al. (1993) descrevem o procedimento de construção de isoterma considerando soluções de concentração total de 0,1N. A razão líquido/sólido foi sempre mantida em valores acima de 125. Dentre as várias isotermas traçadas, destacam-se aquelas obtidas na troca Na/NH_4 em zeólita L (Figura III.2). Observa-se um platô significativo quando a temperatura assume 313 e 333 K, o que é característico de dois tipos de sítios de troca com diferentes seletividades para os íons competidores (ver seção II.2.5.3.).

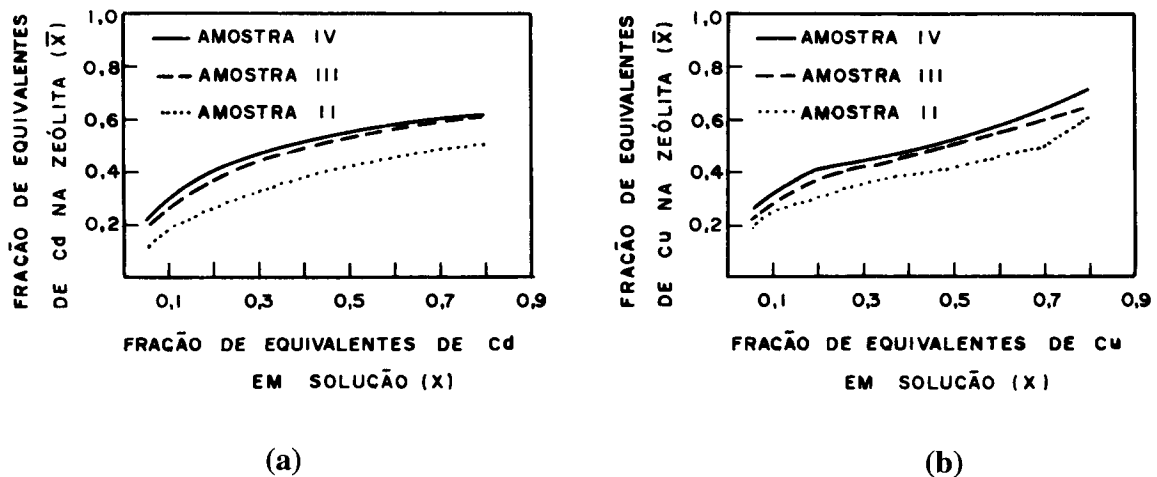


Figura III.1. Isotherma de troca iônica em clinoptilolita. (a) cádmio (b) cobre. (Semmens & Martin, 1988).

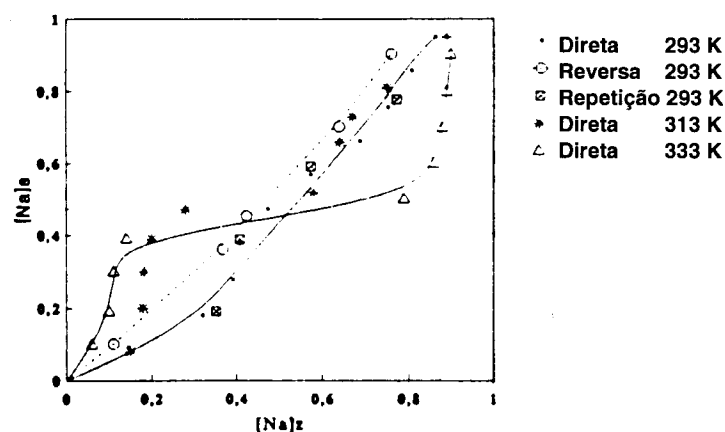


Figura III.2. Isotherma de troca para Na/NH_4 em zeólita L (Dyer et al., 1993).

Blanchard et al. (1984) utilizaram porções de 15 ml de uma solução de concentração 15meq/l do íon metálico em questão, nas quais foram adicionadas massas de clinoptilolita sódica (de tamanho entre 0,315-0,400 mm), que variaram de 0,05 a 0,8g. Os tubos ficaram sob agitação por 8 dias e o pH foi corrigido para 5,5-6,0. Foi analisada a concentração de Na^+ em

solução oriunda da zeólita. A fração de equivalentes do metal na fase sólida (X_{Az}) e na fase líquida (X_{As}) pode ser calculada como:

$$X_{Az} = \frac{Ce - C}{Ce} \quad \text{e} \quad X_{As} = \frac{C}{C_0} \quad (\text{III.1.})$$

onde: Ce = capacidade de troca catiônica (CTC)- quantidade de alumínio da rede

C_0 = concentração inicial de cátion metálico em solução

C = concentração de sódio na solução após o equilíbrio

O resultado gráfico é mostrado na Figura III.3. A seletividade da clinoptilolita pelos íons metálicos aumenta no sentido: $Pb^{+2} > NH_4^+$, $Ba^{+2} > Cu^{+2}$, $Zn^{+2} > Cd^{+2} > Co^{+2}$. Na figura a seletividade muda através do comportamento da isoterma tipo "c" para tipo "a", segundo a classificação descrita por Breck (1984).

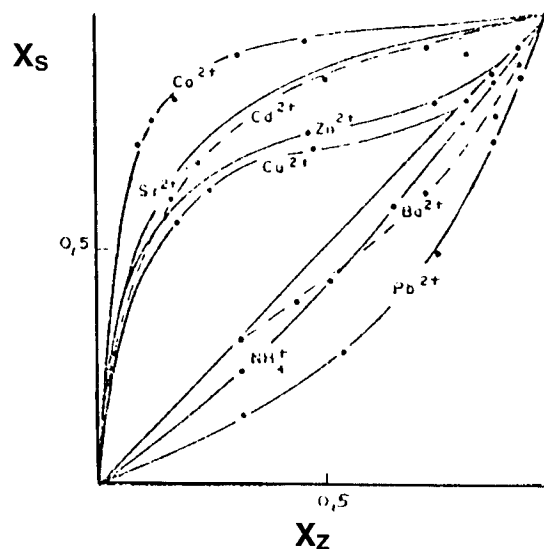


Figura III.3. Isoterma de troca em relação à quantidade de Na^+ que sai da clinoptilolita (Blanchard et al.,1984).

Matthews & Rees (1986) estudaram isotermas de troca da zeólita Na-ZSM5. Soluções de $0,05 \text{ equiv/dm}^3$ de cloreto do íon de interesse foram adicionadas a diferentes quantidades do sólido e mantidas até o equilíbrio (5 a 7 dias). A reversibilidade foi analisada em todos os casos. Para trocas univalentes, a seletividade é dada por: $Cs^+ > H_3O^+ = NH_4^+ = Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, ou seja, íons fracamente hidratados e grandes são preferidos pela estrutura da ZSM5. A troca com cátions multivalentes parece ser mais complexa que com cátions univalentes. Possivelmente, cátions de terras raras fortemente hidratados, como o La^{+3} , devem

perder parte de sua esfera de hidratação a fim de que a reação se realize. Os resultados obtidos são isotermas com inflexão e sugerem a existência de vários tipos de sítios catiônicos para a ZSM5. As isotermas de troca com cátions univalentes se caracterizam por serem dos tipos "a" ou "c".

Chu & Dwyer (1988) construíram isotermas de troca de cátions orgânicos (tetraetilamônio, tetrapropilamônio e benziltrimetilamônio) utilizando ZSM5 de SAR igual a 70. Os experimentos foram realizados em frascos de polipropileno, os quais foram agitados por 7 dias para garantir o equilíbrio químico. As análises dos cátions foram feitas tanto na fase sólida quanto na fase líquida. As frações de equivalentes na zeólita, Z_x , e na solução, S_x , são definidas como segue:

$$Z_x = \text{número de equivalentes na zeólita} / \text{átomos - grama de Al}$$

$$S_x = \text{normalidade do cátion na solução} / \text{normalidade total dos cátions em solução}$$

A total substituição do sódio na NaZSM5 por cátions orgânicos foi possível, com exceção daqueles cujos diâmetros iônicos excediam o tamanho do poro da zeólita.

Sherry (1968) estudou o comportamento de troca das zeólitas sintéticas Linde X e Y. As isotermas foram construídas a partir da adição da zeólita em garrafas de polipropileno contendo uma solução de concentração de 0,100N de cloreto do cátion de análise. O sistema foi agitado por 24 horas. Em alguns casos, a solução continha apenas o cátion que iria ser trocado, em outros, a solução continha também o cátion comum à zeólita original. As coordenadas do gráfico são definidas como em Chu & Dwyer (1988). O término da isoterma corresponde à máxima capacidade de troca da zeólita para o par de cátions estudados. Pode-se verificar (Figura III.4) que o comportamento da isoterma se altera de acordo com a zeólita utilizada. O sistema Ba-Na-Y proporciona uma isoterma tipo "d" enquanto que o sistema Ba-Na-X possui um comportamento sigmóide (tipo "b"), que é devido ao caráter heterogêneo dos sítios de troca, ou seja, os cátions estão envolvidos em interações diferentes com os átomos de oxigênio do cristal e com as moléculas de água nas cavidades.

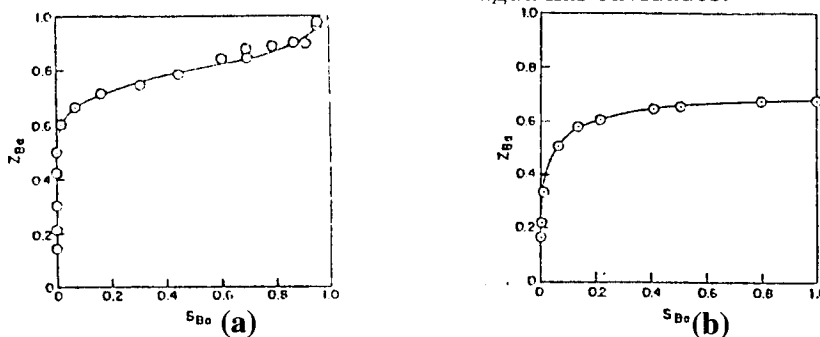


Figura III.4. Isoterma para o sistema: (a) Ba-Na-X e (b) Ba-Na-Y, obtida a 25°C e 0,100N de normalidade total (Sherry, 1968).

As isotermas Sr-Na-Y obtidas por Sherry em diferentes temperaturas possuem um comportamento bastante incomum e não se adequam a nenhuma classificação. O autor afirma que tal comportamento não é devido a erros experimentais já que estes dados se repetiram. A Figura III.5. apresenta os gráficos obtidos. Nota-se que o aumento da temperatura não altera a forma geral da isoterma.

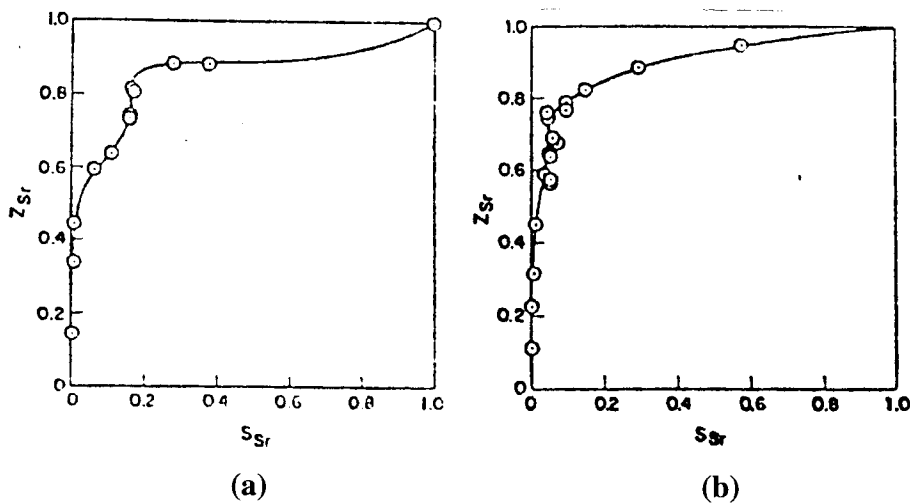


Figura III.5. Isoterma de troca iônica para o sistema Sr-Na-X a: (a) 25°C e 0,1N de normalidade total. (b) 50°C e 0,100N de normalidade total. (Sherry, 1968).

Maes & Cremers (1975) afirmam que a forma sigmóide das isotermas deve ser interpretada em termos da alta seletividade de cátions divalentes por sítios existentes nas supercavidades das zeólitas X e Y. Isto é, em casos nos quais a troca é completa, tais cátions ocupariam posições nas cavidades maiores no início da reação de troca. Os sítios das pequenas cavidades só serão preenchidos no final da troca. No entanto, este comportamento não ocorre quando se trata de íons de metal de transição. Quando a temperatura é favorável para a difusão destes nos anéis de 6 membros, eles ocupam posições nas cavidades pequenas. Por outro lado, íons Na^+ ocupariam posições em cavidades grandes. A preferência destes íons corresponde, então, a uma maior eficiência de neutralização. Portanto, a seletividade de um dado cátion é profundamente afetada por sua natureza química.

Haralambous et al. (1992) construíram uma isoterma de troca NH_4 -Na-clinoptilolita. Os experimentos ocorreram a 25°C com soluções de normalidade total 0,01N. 0,3 gramas da zeólita foram adicionadas em 50 ml destas soluções contidas em recipientes plásticos e assim mantidas por uma semana. Para os cálculos dos pontos da isoterma foi utilizado o valor de 2,27 meq de Al / grama de clinoptilolita como capacidade de troca. Como se trata de zeólita natural a soma dos cátions de compensação não é igual à quantidade de alumínio, ou seja,

parte deste alumínio figura como impureza do mineral e não pertence à rede. A isoterma obtida é classificada como tipo "d".

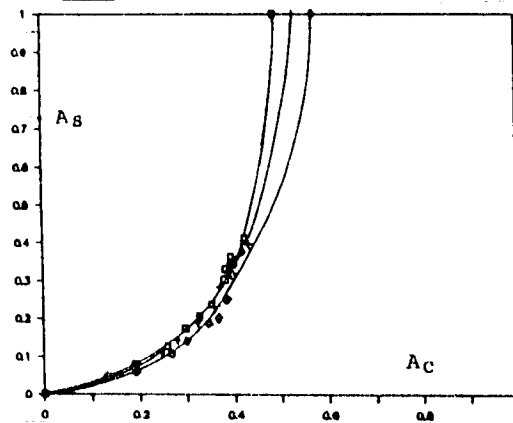


Figura III.6. Isoterma de troca iônica para o sistema NH_4^+/Na para 3 amostras de clinoptilolita (Haralambous et al, 1992).

Nikashina et al.(1980) estudaram a troca Cu-Ca e Cu-Na em clinoptilolitas. A capacidade de troca para estes sistemas foi baseada na concentração dos cátions de compensação. Ambas as isotermas dão preferência ao íon cobre, sendo que a zeólita sódica apresenta um comportamento mais preferencial.

Os artigos analisados permitem as seguintes conclusões:

- uma mesma zeólita pode gerar isotermas distintas de acordo com o cátion "A", inicialmente em solução, empregado.
- um mesmo cátion "A" pode gerar classificações diferentes de isoterma de acordo com a zeólita empregada;
- o pré-tratamento e a temperatura utilizados podem alterar o grau de troca sem contudo alterar a forma da isoterma.

A utilização de frascos de polietileno é descrita por muitos autores. Provavelmente este procedimento lhes oferecia a segurança de que os dados obtidos se referiam exatamente ao sistema zeólita-solução, já que o material plástico não exerce a função de troca iônica.

III.3. Unidades de troca iônica de zeólitas naturais

Semmens & Martin (1988) também estudaram o comportamento de troca da clinoptilolita em colunas de leito fixo de vidro de 30 cm de altura por 1,5 cm de diâmetro

interno. As amostras de zeólita, selecionadas entre 20 - 35 mesh, foram utilizadas nesta unidade. As soluções, em fluxo descendente, se constituíram de fluidos de pH e composição conhecidos. A concentração do cátion do metal foi analisada na saída da coluna. As amostras II e IV (veja seção III.1.) foram testadas. Duas soluções de concentrações diferentes de nitrato de sódio e cádmio (frações equivalentes de cádmio de 0,20 e 0,02), mas com forças iônicas e pH iguais, foram alimentadas na coluna. À solução de menor fração de equivalentes foi adicionado nitrato de cálcio para verificar a influência desse cátion no comportamento de troca da zeólita. Os resultados obtidos demonstram que o pré-tratamento recebido altera a “performance” do leito fixo. Assim sendo, com ambas as soluções de concentrações diferentes de cádmio, a amostra IV se manteve como mais eficiente quando comparada com a amostra III.

Loizidou et al. (1992) realizaram estudos de troca em regime batelada com mordenita, ferrita e clinoptilolita, nas formas sódica e amoniacal. 0,3 gramas de zeólita foram adicionadas em 50 ml de solução de nitrato de cromo de 85 mg/l. Foram colhidas algumas amostras durante a primeira hora de contato e uma amostra depois de 24 horas. Foram também testadas duas soluções para regeneração: 10% p/p de NaOH e 10% p/p de NaCl. Os resultados demonstraram que a mordenita tanto na forma sódica quanto amoniacal, troca íons Cr^{3+} de forma significativa nos primeiros 30 minutos, sendo portanto indicada para tratamento de efluentes por pequenos períodos. Para a clinoptilolita, a forma sódica mostrou-se mais eficiente. Quanto à regeneração, tanto a solução de NaOH quanto a de NaCl não conseguiram retirar todo o cromo da zeólita. No entanto, a solução de NaOH se mostrou melhor que a de NaCl. Os resultados experimentais mostram também que a quantidade de cromo que a regeneração remove não se altera significativamente mesmo por longos períodos de contato. Os resultados dos experimentos envolvendo 4 ciclos de corridas efluente-regeneração mostraram, também, que a quantidade de cromo captada pela zeólita é de aproximadamente 3 mg/g, independente da concentração de efluente. Portanto, a quantidade de cromo que deixa a zeólita nos processos de regeneração pode ser considerada constante. Entretanto, a quantidade captada a cada corrida com efluente também é invariável, resultando, assim, num acúmulo deste metal nas amostras de clinoptilolita sódica.

Zamzow & Murphy (1992) estudaram o comportamento de troca de várias zeólitas naturais originárias de várias regiões. Os cátions estudados foram: Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Dentre as estudadas, a philipsita se mostrou como sendo a mais eficiente para a troca enquanto que a mordenita obteve os piores resultados. A philipsita obteve uma capacidade de troca para o cádmio de 2,30 meq/g, enquanto que a erionita, 1,59 meq/g, a chabazita, 1,57 meq/g, a

clinoptilolita, 0,95 meq/g e a mordenita, 0,57 meq/g. A sequência de troca para o cobre é a mesma e os valores são respectivamente: 2,73; 2,13; 1,91; 1,01 e 0,75. Para o zinco, os dados de capacidade de troca se alteram. Neste caso, a erionita mostrou-se mais eficiente obtendo o maior valor, 1,48 meq/g, seguida da chabazita, 1,31 meq/g, clinoptilolita, 0,73 meq/g e mordenita, 0,42 meq/g. Os testes foram conduzidos em colunas de 30 cm de comprimento por 1,0 cm de diâmetro. Para a determinação da capacidade de troca das amostras, 500 ml da solução de metal de concentração 500 ppm passaram em cada coluna a uma vazão de 1 ml/min. Este procedimento foi repetido até que não houvesse mais troca.

Zamzow & Murphy estudaram também o comportamento de troca quando há íons competidores. Neste caso, para a clinoptilolita de Idaho a capacidade de troca para o Ni^{+2} foi afetada mesmo com baixas concentrações de Ca^{+2} , Na^{+} e NH_4^{+} . No entanto, quando o cátion em questão é o Pb^{+2} , concentrações de 1500 ppm de Na^{+} e Ca^{+2} não tiveram qualquer efeito. Quando a solução para a troca era efluente natural, a quantidade de cálcio interferiu bastante na eficiência da zeólita. Portanto para obtenção de um bom resultado, a quantidade de mineral necessária aumentou grandemente.

Zamzow et al. (1990) pesquisaram a seletividade de troca para a clinoptilolita. A sequência de seletividade encontrada foi: $\text{Pb}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Cs}^{+} > \text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Cr}^{+3} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Hg}^{+2}$. Quando a solução utilizada era efluente de uma mina de carvão, a clinoptilolita mostrou-se muito eficiente para a retenção de Al^{+3} , Fe^{+3} , Cu^{+2} e Zn^{+2} . Os dados confirmam que a presença de Ca^{+2} e NH_4^{+} atrapalham a troca de metais pesados, com exceção de Pb. A regeneração com NaCl mostrou-se eficiente em todos os casos com exceção da regeneração de Cr^{+3} .

Bremner & Schultze (1993) estudaram a troca em colunas de vidro de 30 cm de altura por 1 cm de diâmetro, contendo 35 g de zeólita natural. Em leito fixo, passou-se 1 litro de solução 0,02N de sulfato do cátion de interesse a uma vazão de 1 ml/min. Os autores também confirmam a interferência de Ca^{+2} na troca de metais pesados. Tal cátion altera a ordem de seletividade. O Ca^{+2} quando situado na abertura dos canais, bloqueia o acesso aos sítios. Este fenômeno explica porque o pré-tratamento com sódio melhora a capacidade de troca uma vez que altera exatamente este acesso. A presença de Ca^{+2} tem uma grande influência, principalmente quando necessita-se da remoção de cátions muito hidratados.

Zamzow & Schultze (1993) estudaram a troca em quatro amostras de clinoptilolita e uma de philipsita. Os ensaios em regime contínuo demonstraram que quanto maior a vazão empregada, menos eficiente é a troca. Tal resultado mostra que a taxa de difusão no interior da zeólita é muito pequena. O estudo do diâmetro de partícula empregado indica que este

parâmetro pouco interfere na eficiência de troca. Quando os ensaios foram realizados com efluente natural de mina de cobre, a concentração deste cátion (além de ferro, manganês e zinco) foi reduzida a valores abaixo dos valores máximos permitidos para água potável. Entretanto, nem todo o ferro foi removido na troca devido à presença de um precipitado férrico. A concentração de cálcio em solução foi diminuída uma vez que tal íon substituiu o sódio liberado pela zeólita. O íon sódio, muito embora não seja poluente, favorece o efeito de metais pesados em peixes. Quatro tipos de soluções regeneradoras foram testadas: KCl, MgCl₂, NaCl e CaCl₂. A terceira solução foi considerada como a mais eficiente seguida de cloretos de cálcio e potássio. A solução de MgCl₂ foi a pior regeneradora.

Papachristou et al. (1993) estudaram a troca de Ni⁺² em clinoptilolita. As soluções de nitrato, cloreto e sulfato foram testadas. Muito embora Zamzow et al. (1990) afirmem que ânions não são adsorvidos nas zeólitas, estes podem interferir no processo de troca. Para o caso do Ni⁺², a maior remoção ocorreu em soluções de nitrato, seguidas das de cloreto. As soluções de sulfato de níquel tiveram o pior desempenho.

Blanchard et al. (1984) também pesquisaram a troca em leito fixo de clinoptilolita sódica. Foram analisados cátions como NH₄⁺, Pb⁺², Zn⁺², Cu⁺² e Cd⁺². As regenerações foram realizadas com solução de NaCl. Em fluxo descendente a regeneração utilizou uma vazão de 10bv/h. A eficiência deste processo pode ser medida através da razão:

$$E = \frac{\text{quantidade de metal que sai na regeneração}}{\text{quantidade total de cátions existentes na zeólita}}$$

A quantidade de metal que sai na regeneração pode ser obtida a partir da área abaixo da curva correspondente a este processo. Após um longo período de troca com soluções de Cu⁺², foi observada a presença de grãos de hidróxicloreto de cobre, os quais deixaram a zeólita azul.

C'eranic & Lukic' (1989) estudaram a troca de cátions de metais de transição em clinoptilolita sódica. Os experimentos foram realizados em batelada. As amostras do mineral foram tratadas com 0,25 mol/dm³ de soluções de cloreto de Co⁺², Cu⁺², Zn⁺² e Cd⁺² em pH= 3, a fim de se prevenir a hidrólise destes cátions. A razão líquido/sólido utilizada foi 20. Após a obtenção do equilíbrio, o Cd⁺² apresentou-se como o cátion de maior afinidade pela zeólita (troca de 88,34%) seguido de Cu⁺² (68,67%), Co⁺² (65,06%) e por último, Zn⁺² (37,65%). Os dados do grau de troca de Na⁺ pelo cátion de metal de transição podem ser explicados pela distribuição dos sítios de troca por cela unitária nos diferentes canais da clinoptilolita. O alto grau de troca obtido para íons Cd⁺² pode ser explicado devido à sua baixa energia de hidratação. Por outro lado, o Zn⁺² possui uma energia de hidratação relativamente alta,

dificultando assim o processo de troca. Quando estes resultados foram comparados aos existentes em literatura, foram encontradas várias discordâncias. No entanto este fato pode ser explicado através da composição da própria zeólita já que, sendo um material natural, contém impurezas. As impurezas não zeolíticas não alteram o comportamento de troca. Porém as amostras de clinoptilolita eventualmente podem conter mordenita e heulandita, influenciando assim os resultados de troca obtidos.

Williford et al. (1992) estudaram a remoção de amônia de sistemas aquáticos através da troca deste cátion utilizando-se clinoptilolita. A Figura III.7. representa o esquema da unidade utilizada. A coluna de troca consiste em um cilindro de vidro de 2,54 cm de diâmetro interno e 100 cm de comprimento. Vários ensaios foram realizados com diferentes massas de zeólita (30 - 125 g). Inicialmente, soluções de amônia (1 - 6 mg NH_4^+ /l) passaram pelo leito fixo a vazões de 15 a 316 bv/h. Quando a concentração de saída atingia 0,2 mg/l, este ciclo era interrompido. A zeólita submetia-se então à lavagem com 6 litros de água deionizada e regenerada com NaCl (pH = 11,5), em fluxo ascendente, a uma vazão de 15 bv/h. Esta etapa era interrompida quando não se detectava mais NH_4^+ .

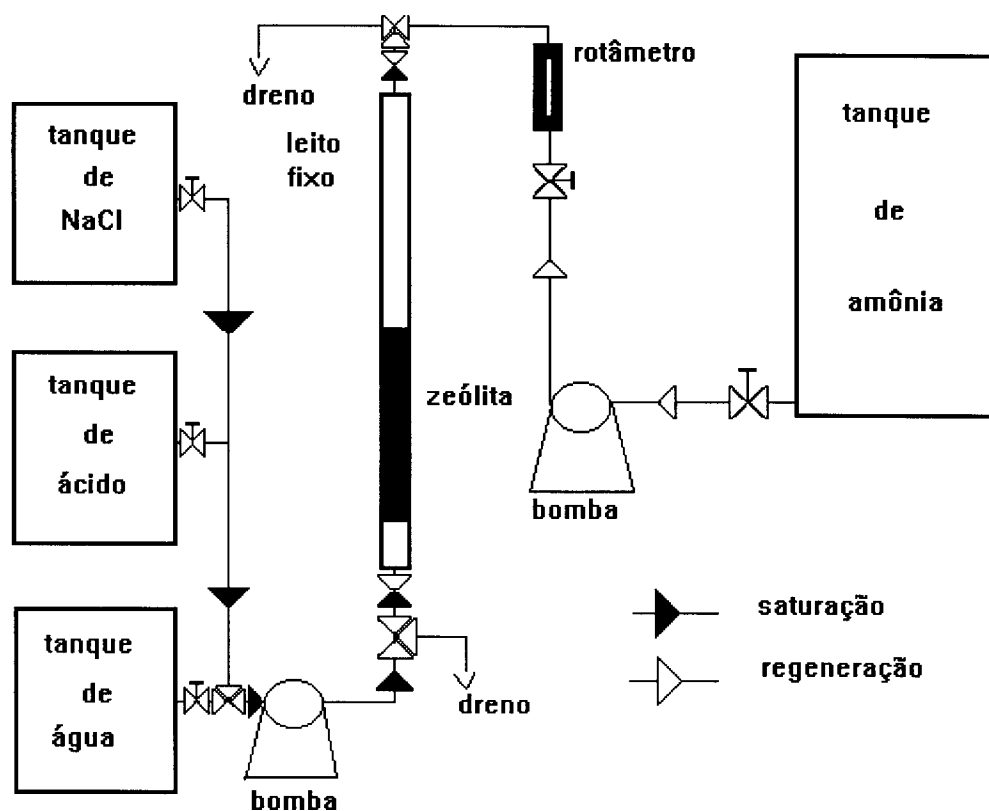


Fig. III.7. Unidade de troca iônica de Williford et al. (1992).

Logo em seguida uma solução ácida era bombeada, a uma mesma vazão, para ajustar o pH para 7,5. Novamente lavava-se o material, preparando a zeólita para o próximo ciclo. Os autores concluíram que o aumento da vazão mostrou-se ineficiente na melhoria da captação do cátion NH_4^+ . O estudo da troca de amônia foi também realizado quando a solução de alimentação continha outros cátions tais como Ca^{+2} , Mg^{+2} e Na^+ . A presença de íons competidores reduz a capacidade de remoção de amônio. Os resultados demonstram que a capacidade de troca para o íon NH_4^+ é de 20 mg/g de clinoptilolita, quando a solução de alimentação contém apenas 1,0 mg de NH_4^+ /l. No entanto, a capacidade de troca cai para 2,9 mg/g quando o efluente a ser tratado contém também 1,0 meq de Ca^{+2} e Mg^{+2} /l e quando a solução inicial possui uma alta dureza (6 meq de Ca^{+2} e Mg^{+2} /l); além de 1,0 meq de Na^+ /l a zeólita capta somente 1,2 mg de NH_4^+ /g. O íon Na^+ , em relação ao Ca^{+2} e Mg^{+2} , não possui tanta influência na capacidade de troca. Nikashina et al. (1980) concordam sobre a maior interferência de íons Ca^{+2} , mesmo quando o cátion de interesse é o Cu^{+2} .

Também segundo Williford et al. (1992), a presença de pequenas algas na alimentação reduz a eficiência de intercâmbio catiônico uma vez que estas podem bloquear os macroporos da estrutura zeolítica. Quando a solução inicial apresenta material orgânico em sua composição pode-se prever também uma queda na capacidade de troca. Em casos nos quais esta concentração seja relativamente alta, há uma redução de até 20%.

Watten & English (1985) confirmam que cátions orgânicos, como alquilamônio, reduzem a capacidade de troca pois competem por sítios de troca. As dimensões de Van der Waals de cátions orgânicos determinam se estes vão ficar retidos na clinoptilolita. Moléculas relativamente pequenas (volume < 0,111 nm³) são favorecidas para a troca como um resultado de efeitos estéricos e de peneira. A molécula orgânica aderida à zeólita inibe também a taxa de difusão de outros íons durante o tratamento e regeneração. Estes efeitos são indesejáveis pois significam um aumento substancial de zeólita para uma eficiência desejável. O aumento de matéria orgânica reduz a eficiência de troca de forma linear. Foi observado, também, que a eficiência de regeneração aumenta com o pH da solução.

Pansini et al. (1991) estudaram a troca de íons Cr^{+3} em chabazita e philipsita pré-tratadas com sódio. Neste trabalho, os autores enfatiram os problemas causados pela contaminação do meio ambiente com cromo. Os testes foram realizados em batelada e em regime contínuo. O procedimento dos testes em batelada se assemelha, e muito, ao procedimento de construção de isotermas. No entanto, os autores deixam claro que o sistema (zeólita + solução contendo íons Cr^{+3} e Na^+ com normalidade total de 0,1N) permaneceu em contato por apenas 3 dias, tempo insuficiente para que ocorra equilíbrio. As figuras III.8. e

III.9. apresentam os resultados obtidos. Observa-se que ambas as zeólitas são seletivas a este íon. Porém, enquanto que a philipsita mantém sua estrutura, a Figura III.8., relativa à chabazita, apresenta um colapso da mesma representado pelo achatamento do gráfico e identificado por raios - X. Este fenômeno provavelmente se deve à própria troca com cromo.

As figuras III.8. e III.9. também levam os autores a concluir que a troca é praticamente irreversível, ou seja, muito pouco cromo consegue ser retirado das zeólitas. Assim sendo eles aconselham a utilização deste mineral somente para armazenar permanentemente este poluente. Os testes em leito fixo mostram que a troca ocorre razoavelmente rápida nos momentos iniciais e logo em seguida, tende a um patamar horizontal. A saturação ocorre facilmente, principalmente quando se trata de efluente natural, pois este contém cátions que podem competir pelos sítios de troca. Os autores testaram um despejo marinho rico em cromo e contendo também amônio. A Figura III.10. mostra uma curva de ruptura típica. Os autores concluem que a utilização de philipsita e chabazita para a remoção de cromo possui um comportamento de troca irreversível. Quando se trata de efluente natural, a troca se dá de maneira mais eficaz se a solução tiver baixa salinidade. Entretanto, íons NH_4^+ são retidos por ambas as zeólitas.

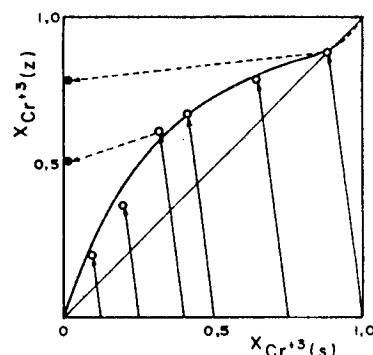


Figura III.8. Comportamento de troca de Cr^{+3} quando em contato com Na-philipsita por três dias à temperatura ambiente (Pansini et al., 1991).

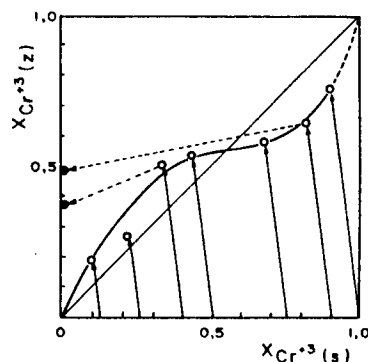


Figura III.9. Comportamento de troca de Cr^{+3} quando em contato com Na-chabazita por três dias à temperatura ambiente (Pansini et al., 1991).

Kang & Wada (1988) pesquisaram as zeólitas clinoptilolita e mordenita para a remoção de Zn^{+2} e NH_4^+ de efluentes municipais. A remoção de NH_4^+ é maior que a de Zn^{+2} para todas as concentrações testadas (1 - 7 meq/l). Esta diferença se torna ainda maior quando as soluções se tornam mais concentradas.

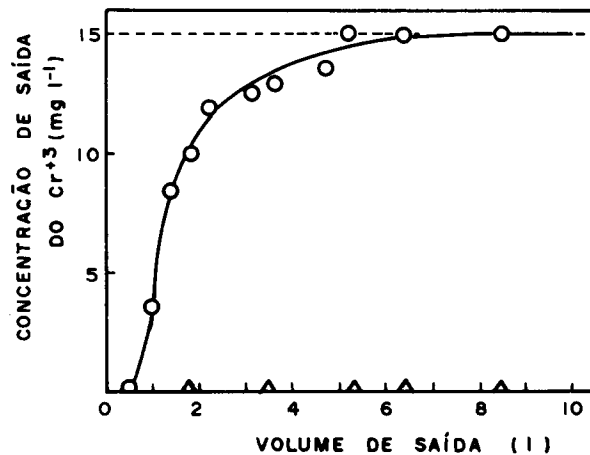


Figura III.10. Curva de ruptura de efluente natural obtida em leito fixo, a uma vazão de 0,42 l/h. Δ representam a concentração de NH_4^+ e ---- a concentração inicial de cromo (Pansini et al., 1991).

Czarán et al. (1988) também estudaram a clinoptilolita para a remoção de NH_4^+ de efluente. Foram utilizadas colunas de leito fixo e, para regeneração, soluções de KCl. A zeólita foi regenerada liberando o cátion quase todo logo nos primeiros instantes. Quanto maior a concentração de KCl, mais rápido é o processo. Os autores também afirmam que a capacidade de troca diminui com o aumento do tamanho da partícula contrariando a conclusão das pesquisas de Zamzow & Schultze (1993). Kesraoul - Ouki et al. (1993) concordam com estes últimos uma vez que o aumento do tamanho de partícula, não necessariamente afeta o mecanismo de troca, o qual ocorre no interior da cavidade zeolítica. Para chegar a tal conclusão foram estudadas partículas menores que 0,15 mm e numa faixa de 0,63-1,0mm. Bernal & Lopez -Real (1993) concordam com tal afirmação, pois a superfície externa da partícula contribui apenas com 1% da área total. Kesraoul - Ouki (1993) também afirmam que, para a remoção de Pb e Cd, tanto a chabazita quanto a clinoptilolita apresentam melhores resultados quando tratadas. Quando comparadas as eficiências de troca, a chabazita mostrou-se superior. Tal resultado pode ser explicado pela maior presença de Al na rede. Porém, em ambos os casos, conseguiu-se remover 99% de Pb e Cd existente em solução, indicando que as zeólitas naturais são bastante eficazes na remoção destes cátions de

efluentes. Leppert (1990) concorda e explica o porquê deste fenômeno. Cátions grandes com baixa energia de hidratação, formam ligações muito fortes quando na estrutura zeolítica. Portanto, a zeólita remove estes cátions da solução mesmo que estejam em pequenas quantidades. Cátions como Cs^+ , Pb^{+2} e Cd^{+2} possuem este comportamento. Porém uma vez na zeólita, a remoção torna-se difícil. Considerando que a zeólita prefere cátions de maior carga (Breck, 1984) e considerando o tamanho do raio hidratado do Cr^{+3} , de 4,61Å (Nightingale, 1959) podemos supor que o comportamento de troca deste seja semelhante aos anteriormente citados.

III.4. Conclusão da revisão bibliográfica

Tendo em vista os parâmetros pesquisados, conclui-se que:

- o pré-tratamento do material é necessário para que se possa favorecer o processo de troca
- para a construção das isotermas de troca deve-se utilizar um tempo de contato zeólita-solução não inferior a uma semana, para garantir o equilíbrio.
- a troca em regime contínuo, assim como as isotermas, é profundamente influenciada pelo tipo de zeólita empregado bem como pelo cátion analisado.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. Pré-tratamento

A zeólita utilizada compõe-se de uma mistura de mordenita (31%) e clinoptilolita (41%) - dados fornecidos pela Cianb - Importação e Comércio de zeólitas LTDA (ver seção V.1.).

O pré-tratamento visa a retirada de cátions que estão mais presos à zeólita trocando-os por outros facilmente cambiáveis. Este tratamento pode ser feito de várias formas. O procedimento utilizado baseou-se no trabalho de Semmens & Martin (1988) (vide seção III.1.). No entanto, o pré-tratamento foi realizado em regime batelada. Porções de aproximadamente 10g de amostra foram postas em contato sob agitação magnética com uma solução 2N de NaCl (PA, Synth) num reator de teflon tipo batelada e na proporção 1ml de zeólita (calculado a partir da massa multiplicada pela densidade) para 5ml de solução por uma hora. O material foi filtrado em funil de Büchner, lavado com 50 ml da solução de NaCl e 100 ml de água deionizada e seco a 373K por 1 hora. Este procedimento foi repetido 4 vezes. Após a quarta secagem, a zeólita foi novamente lavada com água deionizada na proporção anterior e seca também em estufa, à mesma temperatura por 2 horas.

IV.2. Métodos de abertura da zeólita

Denomina-se por "abertura da zeólita" a solubilização total ou parcial das amostras para posterior diluição e análise da concentração de seus principais elementos por espectrofotometria de absorção atômica.

Foram utilizados dois métodos de abertura deste material sólido. O primeiro deles, que utiliza ácido perclórico, foi realizado com maior frequência devido à facilidade de procedimento. O segundo método a ser descrito utiliza ácido fluorídrico. O íon fluoreto forma compostos voláteis com o cromo e portanto não é indicado para a análise deste. Este método foi utilizado apenas para a obtenção dos dados de silício e alumínio uma vez que há uma completa solubilização da zeólita, o que não ocorre no método anterior. Para a execução da abertura da amostra com ácido fluorídrico é imprescindível a utilização de frascos de teflon já que o vidro, por ser composto de silício, pode ser solubilizado e alterar os resultados.

IV.2.1. Procedimento de abertura com ácido perclórico

Uma amostra de 0,5000 g de zeólita foi aquecida em uma chapa de aquecimento juntamente com 10 ml de HClO_4 (PA, Reagen) e logo que apareceram fumos brancos adicionou-se 50 ml de água deionizada. Depois que a amostra ferveu e baixou o volume para aproximadamente 40 ml, foi esfriada e filtrada em papel quantitativo (para reter a sílica que não se dissolve neste método). O material foi então lavado com 20 ml de HCl (PA, Merck) a 2% e 20 ml de água deionizada completando-se o volume num balão volumétrico de 100 ml.

IV.2.2. Procedimento de abertura com ácido fluorídrico

Uma amostra de 0,2000g de zeólita foi aquecida numa chapa de aquecimento juntamente com 0,5ml de água régia (HNO_3 e HCl PA, Merck) e 3ml de ácido fluorídrico (PA, Merck). Quando o volume de líquido tornou-se bem pequeno e a amostra se encontrava completamente solubilizada, o material foi então esfriado. Logo em seguida foram adicionados 10ml de água, 5ml de H_3BO_3 (PA, Merck) 4% e 1ml de ácido clorídrico concentrado na amostra. O material foi submetido a um aquecimento brando para dissolução dos sais e a solução tornar-se límpida. Após o resfriamento do sistema, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml para completar o volume. É recomendável a utilização de balões de plástico para se evitar problemas de solubilização de silício proveniente do vidro. Porém, na falta deste material, aconselha-se utilizar a vidraria pelo menor tempo possível.

IV.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)

A absorção atômica foi utilizada para determinação das quantidades de Na, K, Ca, Al e Si da zeólita antes e depois do pré-tratamento. Os três primeiros se referem aos principais cátions de compensação e os dois últimos se referem à obtenção do SAR (razão sílica / alumina). A análise de cromo também foi realizada nas amostras líquidas das isotermas e dos ensaios realizados em leito fixo descritos nas seções IV.6. e IV.8.

Para a realização destas análises foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica de chama da marca Varian modelo SpectrAA - 10 PLUS.

As amostras preparadas para leitura no aparelho foram diluídas em água de maneira tal que suas concentrações estivessem dentro da curva de calibração de cada elemento e suas absorvâncias caíssem preferencialmente na média aritmética dos valores máximos e mínimos dos padrões. O método de espectrofotometria de absorção atômica sugere, para melhor precisão dos resultados, "zerar" o aparelho com uma solução denominada "branco", ou seja, uma solução que contenha apenas o solvente das amostras. Para a análise das concentrações de elementos pertencentes a material zeolítico foi realizado, juntamente com as aberturas, um branco, o qual foi diluído na mesma proporção que as amostras, para posterior leitura. Para a obtenção de concentrações cujo solvente se compunha apenas de água deionizada, esta foi utilizada para zerar o aparelho.

A espectrofotometria de absorção atômica tem como fundamento os fenômenos físicos e químicos que ocorrem com uma chama, a qual serve efetivamente como fonte de linhas de emissão atômica e também como meio absorvente para essas mesmas linhas. No segundo caso, utilizam-se, para análise do elemento, as lâmpadas de catodo oco.

O fenômeno da combustão, e conseqüente surgimento da chama, gera energia a qual pode elevar o átomo do metal de interesse a um nível excitado. Tomando como exemplo a análise de sódio de uma solução de NaCl, tem-se que quando em contato com a chama, o cátion Na^+ recebe um elétron das reações que nela ocorrem, e se transforma no átomo Na^0 . Na presença de suficiente energia disponível, pode-se elevar o átomo de metal a um nível excitado, Na^* . Este processo será imediatamente seguido pela emissão de radiação característica, voltando o elemento para seu estado não excitado, Na^0 .

Em chamas que não sejam suficientemente quentes para dissociarem os sais arrastados, apenas uma pequena fração dos átomos do metal se tornará ativada e o resto permanecerá no seu estado fundamental. Os átomos que são ativados voltarão ao seu estado fundamental com emissão de um fóton de radiação, que se pode identificar com um fotômetro de chama adequado. Por outro lado, os átomos não excitados estão aptos a absorverem radiação de uma fonte externa nos mesmos comprimentos de onda característicos. Pode-se medir a absorvidade a qual é a base da técnica de espectrofotometria de absorção atômica.

Os aparelhos que se utilizam desta técnica trabalham tanto com "emissão" quanto com "absorção" do elemento sendo, esta última, a técnica mais utilizada, por ser mais precisa. No entanto, na ausência de lâmpadas de catodo oco adequadas, alguns elementos podem ser identificados e analisados quantitativamente, com razoável confiabilidade, por meio de emissão. Metais alcalinos e alcalinos terrosos são, em princípio, os mais detectáveis devido à grande emissão de radiação que proporcionam. A lâmpada utilizada para absorção consiste de

um catodo oco, feito a partir do elemento especificado e preenchida com um gás nobre, a baixa pressão. O material do ânodo não é crítico. A aplicação de 100 a 200V produzirá, após um breve tempo, uma descarga luminosa com a maior parte da emissão vinda de dentro do catodo oco. As radiações consistem de linhas discretas do metal mais as do gás de enchimento.

Para a constituição da chama, utilizam-se um oxidante e um combustível. Na prática, os únicos oxidantes usados são oxigênio, ar e óxido nitroso. A diferença entre eles está na proporção entre oxigênio e nitrogênio que cada um possui. Quando a temperatura se encontra entre 500 e 900°C o óxido nitroso origina uma mistura de duas partes de nitrogênio para uma de oxigênio. O ar, entretanto, contém 4 partes de nitrogênio para uma de oxigênio. A escolha do oxidante varia de acordo com o elemento a ser analisado. A variedade de gases combustíveis é maior e a escolha pode depender da disponibilidade. São bastante utilizados o acetileno, o propano e o hidrogênio. A tabela IV.1. reúne as temperaturas máximas obtidas a partir de um número de combinações.

Tabela IV.1. Temperaturas máximas de várias chamas (Ewing, 1972).

Combustíveis	Oxidantes		
	Ar (°C)	Oxigênio (°C)	Óxido nitroso (°C)
Hidrogênio	2100	2780	
Acetileno	2200	3050	2955
Propano	1925	2800	

Tabela IV.2. Condições de análise para AA.

Elemento	Concentração dos Padrões (ppm)	λ (nm)	Chama	Análise
Al	50,0; 100,0; 200,0	309,3	Ar/ Acetileno	Absorção
Si	100,0; 300,0; 400,0	251,6	Óx.Nitroso/Acetileno	Absorção
Na	0,25; 0,50; 1,00	589,0	Ar/ Acetileno	Emissão
K	0,5; 1,0; 1,5	766,5	Ar/Acetileno	Emissão
Ca	1,0; 3,0; 5,0	422,7	Óx.Nitroso/Acetileno	Abs/Emis*
Cr	5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 40,0	357,9/ 427,9	Ar/ Acetileno	Absorção

* após a compra da lâmpada de catodo oco de cálcio as análises foram realizadas por absorção

Os gases utilizados nas análises foram o acetileno (Padrão AA - AGA), como combustível, e como oxidante, ar ou óxido nítrico (Padrão AA - White Martins), de acordo com a recomendação do fabricante.

Os padrões utilizados (Titrisol - Merck) foram diluídos em um balão volumétrico de 1000 ml para a obtenção de concentrações de 1000 ppm. A tabela IV.2. apresenta as condições utilizadas no espectrofotômetro de absorção atômica para as análises dos elementos. A abertura da fenda para todas as análises foi de 0,2 nm.

IV.4. Peneiramento dos sólidos

Este procedimento visa basicamente a separação da zeólita em porções de diâmetros mais uniformes.

As peneiras (80, 100, 200 mesh e fundo, Granutest) devem ser empilhadas em ordem crescente de mesh finalizando com o fundo. As amostras foram colocadas na peneira de 80 mesh, e este sistema permaneceu vibrando em peneirador vibratório por 5 períodos de 30 minutos intercalados pela limpeza na parte inferior de cada peneira realizada com um pincel. Após o quinto período, este procedimento foi repetido agora pesando cada peneira até a obtenção de massas constantes em cada uma delas.

Para a realização deste trabalho foram utilizados os finos ($d_p < 200$ mesh - 0,074 mm) e os grossos ($d_p > 80$ mesh - 0,0180 mm).

IV.5. Procedimento para obtenção da LOI ("Loss of Ignition") e a porcentagem de massa seca da zeólita

Este procedimento tem por objetivo obter a massa seca de zeólita, ou seja, a massa sem umidade. Este dado será utilizado para o cálculo da porcentagem de sólidos do sistema zeólita-solução da isoterma de troca. Para tanto foi pesado, inicialmente, um cadinho vazio o qual foi levado a uma mufla sem entrada de ar forçado e submetido a um aquecimento lento até a temperatura de 1073K, sendo mantido nesta temperatura, por 1 hora. O cadinho foi esfriado num dessecador também por 1 hora e em seguida pesado. A massa obtida corresponde à massa do cadinho seco. Neste mesmo material deve ser pesado 1,000g de

zeólita e este sistema submetido ao mesmo procedimento. Obtém-se, assim, a massa seca deste.

A porcentagem de massa seca de zeólita é obtida pela equação:

$$\% \text{ m.s.} = \frac{(\text{m.s. sistema} - \text{m.s. cadinho})}{\text{m.i.}} \quad (\text{IV.1.})$$

onde: % m.s. = porcentagem de massa seca da zeólita

m.s. sistema = massa seca do sistema (zeólita + cadinho)

m.s. cadinho = massa seca do cadinho

m.i. = massa de zeólita pesada inicialmente

A LOI pode então ser obtida pela expressão:

$$\text{LOI} = (100\% - \% \text{ m.s.}) \quad (\text{IV.2.})$$

IV.6. Construção da isoterma de troca

As soluções de concentração conhecida de cromo (a partir de nitrato de cromo nona hidratado PA, Reagen) foram pesadas em erlemeyers revestidos internamente por plástico. As amostras de zeólita também foram pesadas de maneira tal que quando adicionadas às soluções o sistema solução + zeólita continha 0,5% de massa seca.

Os erlemeyers foram submetidos ao aquecimento até a temperatura de trabalho e o pH medido (pHmetro digital Digimed). As amostras de zeólita foram adicionadas e o pH novamente medido. O sistema foi levado para o banho termostático com agitação de bandeja (FANEM modelo 145) e permaneceu agitando por 8 dias. Completado este período o pH foi novamente verificado e os sólidos separados por filtração em papel quantitativo. As soluções sofreram diluições para análise de cromo por absorção atômica. Deve-se ressaltar que as leituras de pH foram realizadas nas temperaturas das isotermas, ou seja, 298K, 313K e 333K.

Os pontos da isoterma são calculados por:

$$X_{AS} = \frac{C_f}{C_0} \quad , \quad X_{AZ} = \frac{C_0 - C_f}{C_e} \quad (\text{IV.3.})$$

onde:

C_0 = concentração inicial de cromo na solução

C_f = concentração final de cromo na solução

C_e = capacidade de troca da zeólita (meq Al^- / massa de zeólita)

A isoterma de 313K foi obtida a partir de soluções que continham tanto o íon a ser trocado (Cr^{+3}) bem como o íon original da zeólita pré-tratada (Na^+) - a partir de NaCl PA, Synth. Até a concentração de 0,010N as soluções continham ambos os elementos de maneira tal que a soma de suas concentrações não ultrapassasse este valor. A partir daí as soluções eram compostas apenas pelo cátion trivalente até a concentração de 0,050N. O diâmetro de partícula utilizado foi menor que 200 mesh.

As isotermas de 298K e 333K foram construídas somente com soluções de cromo e o diâmetro de partícula utilizado maior que 80 mesh.

IV.7. Cálculo da densidade do leito de zeólita

O dado de densidade do leito é importante para a obtenção da relação massa /volume do material. Esta informação foi utilizada no tratamento dos dados da unidade de troca. Uma amostra de peso conhecido é inserida numa proveta e seu volume anotado. A densidade (ρ) é obtida pela razão massa/volume.

IV.8. Ensaio em leito fixo

Os ensaios realizados na unidade de troca iônica têm por objetivo analisar o comportamento de troca da zeólita e sua regeneração em fluxo contínuo sem, no entanto, procurar atingir o equilíbrio. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente.

IV.8.1. A unidade de Troca Iônica

A unidade consiste de um reservatório que contém a solução de cromo ou a solução para regeneração, uma bomba peristáltica (Cole Parmer 75536-70, 6-600 rpm) que alimenta um reator cilíndrico de vidro (16 x 1 cm) com uma placa de vidro sinterizado na sua base, utilizado como leito fixo, o qual contém 1,00g de zeólita. A Figura IV.1. descreve a unidade. A vazão utilizada foi de 2,25ml/min.

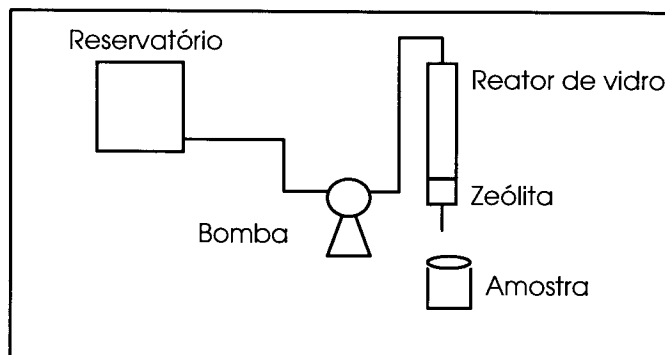


Figura IV.1. A unidade de Troca Iônica.

IV.8.2. Teste traçador para verificar o comportamento do escoamento com e sem zeólita

Os testes com traçadores, degrau e pulso, consistem em injetar no sistema em estudo um fluido que pode ser rastreado em seu percurso. Os traçadores mais comumente usados, pela sua facilidade de manuseio, são os corantes. Estes, para serem utilizados nesta função, devem ter características reológicas muito próximas às do fluido que passa pelo sistema. Assim, medindo-se a concentração de saída do traçador pode-se assumir que o comportamento do fluido é o mesmo. Com estes dados é possível obter a curva de "distribuição de tempos de residência" (DTR) e verificar a influência de qualquer obstáculo imposto ao escoamento. Como traçador foi escolhido o corante "blue-dextran" e o estímulo degrau utilizado como teste traçador.

O teste degrau consiste em alterar, no tempo zero e através da válvula 1, o fluido a escoar na unidade, conforme o esquema da Figura IV.2. Foi realizado um teste com e sem zeólita para a análise da influência do leito no grau de mistura do fluido. Após a realização dos testes a unidade foi adequada à sua forma original, descrita na Figura IV.1.

As concentrações das amostras de saída foram lidas no espectrofotômetro Micronal modelo B 280 previamente calibrado para um comprimento de onda (λ) de 625nm. Os valores de absorbância obtidos foram comparados com uma curva de calibração construída para obedecer a linearidade da Lei de Beer. A concentração máxima utilizada foi de 0,5 g/l (Zanin, 1989).

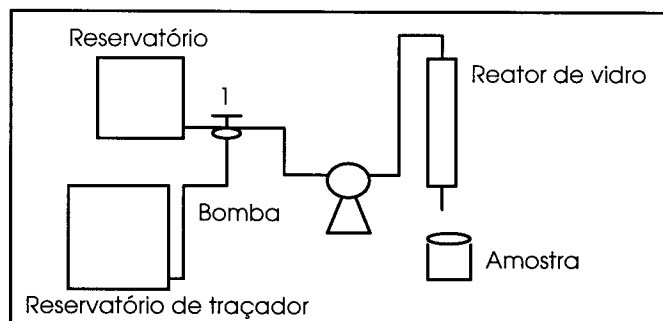


Figura IV.2. Unidade de teste de grau.

IV.8.3. Procedimento dos ensaios na unidade

Antes de se iniciarem as corridas de troca, foi realizado um ensaio sem material zeolítico para verificar se o material constituinte da unidade adsorvia, de alguma forma, o cátion de interesse, Cr^{+3} . Para tanto, uma solução de concentração conhecida passou pela unidade durante 4 horas, sendo as amostras colhidas de 20 em 20 minutos com um tempo de coleta de 10 minutos.

Os ensaios de troca também tiveram a duração de 4 horas seguidas de 2 horas de lavagem com água deionizada. As amostras foram coletadas durante 10 minutos em intervalos de 20 minutos. A mesma zeólita foi submetida à regeneração com NaCl (2N), à mesma vazão, liberando os íons cromo pela troca destes pelo sódio da solução. Foram realizadas 3 corridas com efluentes artificial (solução de nitrato de cromo) e natural (efluente da indústria de curtimento tratado em laboratório - veja seção IV.8.4.) e outras 3 de regeneração. As amostras foram obtidas de 20 em 20 minutos, tendo um tempo de coleta de 10 minutos durante as corridas com cromo e regeneração. No período de lavagem, as amostras foram obtidas de 30 em 30 minutos mantendo-se o mesmo tempo de coleta.

Foi realizada, também, uma corrida de duração de 25 horas sem interrupção para regeneração para a verificação da influência desta no comportamento de troca. O procedimento utilizado manteve o mesmo tempo de coleta e os intervalos de amostragem até a sexta hora de corrida. Da sexta até a oitava foram coletadas amostras de 30 em 30 minutos. Após 9 horas de corrida foi coletada mais uma amostra e as últimas duas coletadas após 24 e 25 horas finalizando, portanto, o ensaio.

IV.8.4. Tratamento do efluente de curtume

A solução de cromo logo que sai do fulão contém uma alta concentração deste metal na sua forma trivalente, da ordem de 2 a 3 g/l. O tratamento deste efluente, quando realizado

nas indústrias, envolve sua precipitação a partir do aumento de pH com uma base forte como por exemplo o hidróxido de magnésio.

Como este efluente não foi tratado em sua origem torna-se necessário realizar este tratamento em laboratório diminuindo assim sua concentração.

O tratamento consiste na precipitação de hidróxido de cromo a partir da adição de base sob agitação até pH não inferior a 8. A solução é filtrada e guardada em geladeira até o seu uso.

Em escala laboratorial pensou-se em trabalhar, inicialmente, com pastilhas de hidróxido de sódio (PA, Synth). Esta base foi escolhida, em princípio, porque adicionaria à solução um cátion já existente na zeólita, o sódio. Evitar-se-ia, portanto, a competição, quando na unidade de troca, com outros cátions que, além do cromo, estão presentes no efluente natural. Porém, como o efluente possui uma alta concentração de cromo e portanto é bastante ácido, tornava-se necessário adicionar NaOH em altas concentrações (usavam-se as próprias pastilhas de NaOH) para a obtenção de pH básico. Além do mais, este é de difícil estabilização, pois o cromo se complexa muito facilmente, sendo necessária uma adição ainda maior. A solução final obtida, mesmo que básica, possuiria assim uma concentração altíssima de sódio em relação ao cromo, tornando o primeiro bastante preferencial à zeólita, já que estaria em maior quantidade. Por este motivo o tratamento foi realizado com hidróxido de amônio (PA, Merck) pois o cátion que compõe esta base possui a vantagem de, quando a solução é aquecida, se volatilizar na forma de NH_3 . Quando o pH atingiu um valor maior que 8 o sistema foi filtrado em papel quantitativo e a solução filtrada, aquecida até 343K.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. Pré-tratamento

Foram tratadas com NaCl amostras de zeólita em duas faixas de tamanho: uma com diâmetro de partícula menor que 200 mesh ($< 0,074$ mm) e outra com diâmetro maior que 80 mesh ($> 0,180$ mm). Com a primeira foi construída a isoterma de 313K e com a última foram obtidas as isotermas a 298K e 333K além dos dados de troca na unidade de leito fixo.

A amostra (zeólita cubana) recebida da CIANB - Importação e Comércio de Zeólitas LTDA. foi caracterizada em sua origem e no Departamento de Engenharia Química de Maringá. A tabela V.1. apresenta a composição média da zeólita fornecida pela importadora sem, no entanto, especificar o método utilizado para a caracterização. A tabela V.2. mostra outras características do material também fornecidas pela CIANB.

Tabela V.1. Análise química média da zeólita.

Composição	% mássica
SiO ₂	62,27
Al ₂ O ₃	13,72
Fe ₂ O ₃	2,74
FeO	0,81
MgO	1,22
CaO	4,96
Na ₂ O	2,21
K ₂ O	1,19
TiO ₂	0,45
P ₂ O ₅	0,09
H ₂ O	3,44

É sabido que os principais cátions de compensação de clinoptilolita e mordenita naturais são Na, K e Ca. Por este motivo o estudo foi baseado nestes cátions. Estes três cátions foram então escolhidos para a análise por espectrofotometria de absorção atômica. A tabela

V.3. apresenta a porcentagem mássica de forma normalizada destes elementos bem como a SAR obtida experimentalmente.

Tabela V.2. Propriedades da amostra zeolítica.

Ponto de Fusão	1300°C
Capacidade de troca Iônica	120-150 meq/100g
Peso Específico	1 Kg/m ³
Umidade	10-12%
pH	7,6
Retenção de água	30%
% Clinoptilolita	41%
% Mordenita	31%

Tabela V.3. SAR e % mássica dos principais cátions de compensação.

	ZNT200	ZT200	ZNT80	ZT80 - 1	ZT80 - 2
SAR	12,6	12,7	12,2	11,7	10,9
Na	38,3	77,5	36,7	63,0	61,6
Ca	48,6	16,0	46,0	23,4	23,1
K	13,1	6,5	17,3	13,6	15,4

onde: ZNT = zeólita não tratada

ZT = zeólita tratada

200 = zeólita com dp < 200mesh

80 = zeólita com dp > 80 mesh

80 - 1 = primeira amostra tratada

80 - 2 = segunda amostra tratada

Verificou-se, experimentalmente, que a soma dos equivalentes dos cátions de compensação não é igual à quantidade de alumínio existente. Tal fato se deve ao caráter natural da zeólita, ou seja, tanto os cátions como o alumínio podem pertencer à zeólita e também às impurezas. Haralambous et al. (1992) já haviam detectado esta característica. Observa-se, pela tabela V.3., que a concentração de K⁺ tanto das amostras sem pré-tratamento quanto depois de tratadas possuem valores diferentes. Tal fato pode também ser explicado

devido ao caráter natural do material, já que as amostras, de diâmetros diferentes, podem não possuir composições homogêneas.

Como o método de análise foi espectrofotometria de absorção atômica, foi analisada a quantidade total de alumínio, e este valor foi considerado como a capacidade de troca catiônica da zeólita, mesmo sabendo que parte deste alumínio pertence a impurezas. A capacidade de troca catiônica total obtida foi de 397 meq/100g para ambas as amostras: finos e grossos. Vale ressaltar que este é um valor médio. Muitas aberturas tiveram de ser realizadas para que os dados apresentados fossem representativos. Esta dificuldade é previsível quando se trata de material natural e é inclusive citada por Czárán et al., (1988) -ver seção II.2.3.

Observa-se que o pré-tratamento não conseguiu tornar a zeólita homo-iônica. Este resultado coincide com a literatura, já que há uma grande dificuldade em deixar o material homo-iônico. C'eranic & Luckic' (1989), por exemplo, só conseguiram esta condição após treze trocas e com temperatura acima da ambiente. Ackley & Yang (1991) obtiveram zeólitas homo-iônicas apenas depois de tratadas com sucessivas trocas por uma semana.

Outra dificuldade na obtenção de material homo-iônico reside no tamanho dos cátions. Assim, como Czárán et al. (1988) afirmam que a difusão e posterior troca dos cátions depende da perda de, ao menos, parte das moléculas de água, é possível entender que, para que o cátion existente na zeólita saia, este deve refazer sua esfera de hidratação, dificultando, assim, o processo de troca.

Ackley & Yang (1991) também mostraram que a clinoptilolita é mais seletiva ao K que ao Ca. Este resultado concorda com os dados experimentais já que na zeólita de dp < 200 mesh, após o pré-tratamento, restaram 33% do Ca e 50% do K originais. Da mesma forma, permaneceram na amostra com dp > 80 mesh, aproximadamente 50% de Ca e 76% de K.

Considerando os dados da tabela V.3., observa-se que, embora a zeólita não tenha se tornado homo-iônica, houve, no entanto, um aumento apreciável da concentração de sódio nas amostras, principalmente quando o diâmetro de partícula era pequeno. Provavelmente este fenômeno ocorreu porque, no pré-tratamento, se utilizou de períodos curtos e portanto o tempo de contato com a zeólita não foi suficiente para que os problemas difusionais fossem vencidos nas partículas de maior diâmetro.

V.2. LOI (Loss of Ignition)

Os resultados mostraram uma pequena diferença entre o teor de umidade das amostras com diâmetro de partícula menor que 200 mesh e maior que 80 mesh. A primeira amostra

contém 9,89% de água enquanto que a segunda, 9,13%. Tais diferenças, contudo, podem apenas refletir o erro da técnica.

V.3. Construção das isotermas de troca iônica

A Figura V.1. apresenta as isotermas de 298K, 313K e 333K. A função $X_{AZ}=f(X_{AS})$ foi obtida utilizando-se o "software Table Curve". A tabela V.4. mostra estas funções. Os pontos obtidos experimentalmente se encontram no Anexo A, bem como os valores de $X_{AZ}=f(X_{AS})$. O Anexo B apresenta as variações de pH ocorridas durante os ensaios. Conforme descrito na seção III.2., as zeólitas se solubilizam em soluções ácidas. Para verificar o grau de desaluminização deste mineral, foi realizado um teste no qual uma amostra de concentração 0,06N de Cr^{+3} foi submetida aos procedimentos de construção da isoterma de 313K. Seu pH inicial, um dos mais baixos obtidos, foi de 2,30. Após 8 dias, o pH subiu para 2,48, ou seja, ainda bastante baixo. A porcentagem de alumínio solubilizado foi de apenas 1,63%, o que nos dá a confiança de que as amostras que participaram da construção das isotermas também não sofreram uma mudança estrutural apreciável principalmente porque foram submetidas a $pH > 2,30$. Analisando-se a Figura V.1., observa-se que as isotermas de troca se assemelham à classificação "b" descrita por Breck (1984). Quanto à classificação de Townsend (1991), nada se pode afirmar pois este comportamento sigmóide pode ser classificado como 1º, 2º ou 3º tipos. Somente pela análise dos diagramas de Kielland é que será possível verificar se há ou não linearidade na função $\log Kc' \times X_{AZ}'$ e portanto classificar as isotermas obtidas experimentalmente (ver seção V.4.). À medida que se aumenta a temperatura, a concavidade de aceitação do cátion Cr^{+3} (concavidade para baixo) é maior, ou seja, o ponto de inflexão da curva torna-se cada vez mais distante da origem, o que é explicado por um aumento da constante de equilíbrio. Maes & Cremers (1975) explicam que cátions grandes preferem neutralizar primeiro sítios existentes em grandes cavidades das zeólitas X e Y. Este mecanismo de troca pode ser aplicado à clinoptilolita de ocorrência natural uma vez que o tamanho dos cátions sugere um comportamento semelhante. Assim sendo, para este mineral, supõe-se que os íons Cr^{+3} ocupem primeiro a abertura dos poros. Este comportamento, aliado à necessidade da perda da esfera de hidratação, explica porque o íon Cr^{+3} é aceito apenas inicialmente pela zeólita; à medida que ocorre a troca, estes íons vão se posicionando na entrada dos poros "entupindo", por assim dizer, os canais zeolíticos e impedindo o acesso de outros cátions aos sítios localizados mais internamente na estrutura. Observa-se também, pela Figura V.1., que o procedimento de construção das isotermas, com

e sem sódio nas soluções (ver seção IV.6.) não influencia no comportamento da curva, exatamente porque não há diferença na forma dos gráficos.

Para a construção dos diagramas de Kielland (ver seção V.4.) assume-se que o cromo da solução seja trocado apenas pelo sódio da zeólita. Muito embora o material seja bastante rico neste cátion, alguns Ca^{+2} ou K^{+} podem sofrer substituição. Pode-se avaliar, pelo menos qualitativamente, a importância destas trocas através da análise destes cátions presentes em uma amostra. Para este fim foi escolhida a amostra 20 da isoterma obtida a 313K (ver Anexo A). A concentração, lida no espectrofotômetro de absorção atômica, foi de 0,3ppm para o íon Ca^{+2} e 0,7ppm para o íon K^{+} , o que corresponde a uma perda de 0,39% e 2,70%, respectivamente, em relação às suas quantidades originalmente presentes na zeólita. Tais valores se apresentam bastante baixos, o que indica que a hipótese assumida é uma boa aproximação muito embora não corresponda rigorosamente ao fenômeno observado.

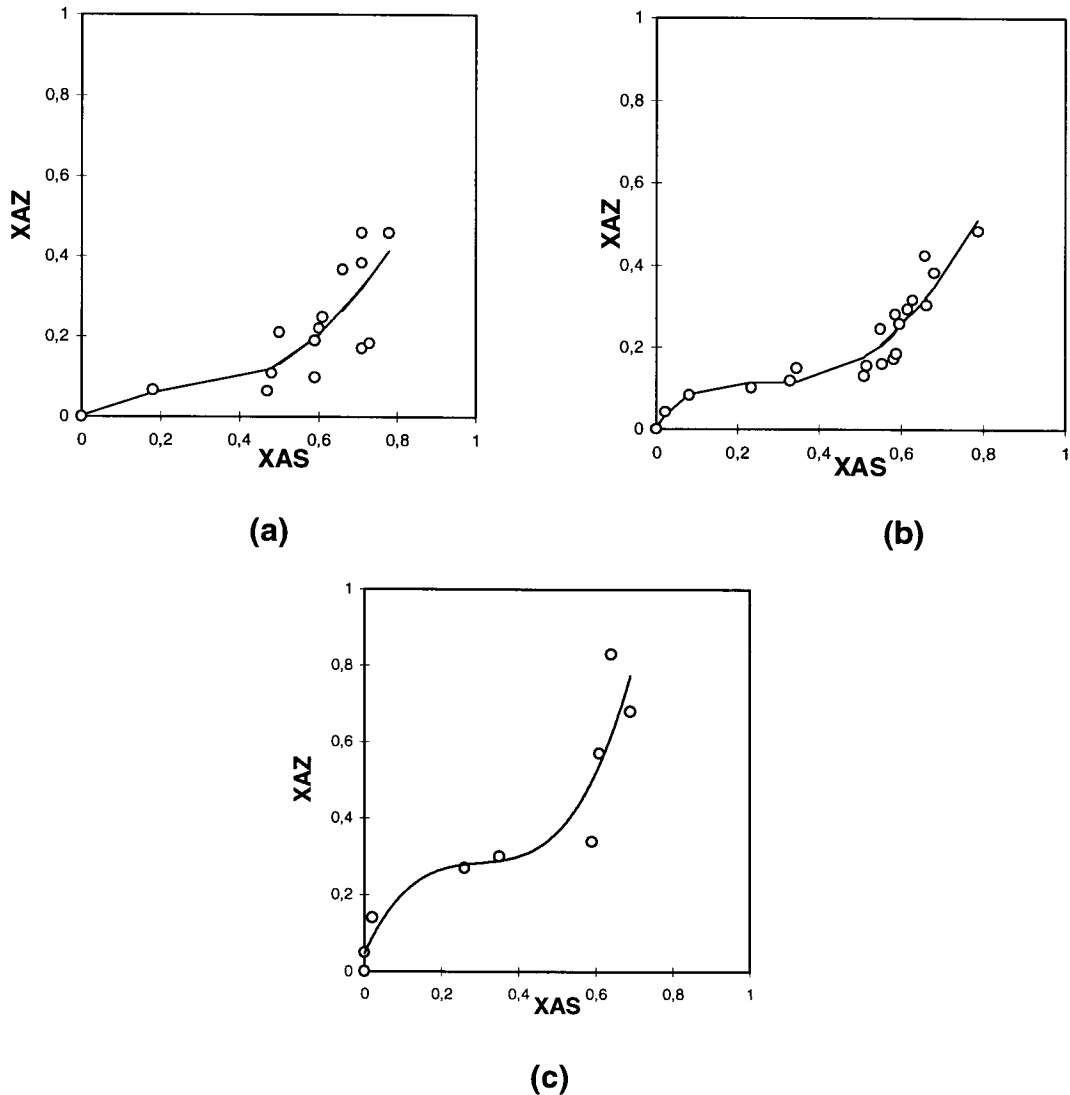


Figura V.1. Isotermas de troca. (a) 298K, (b) 313K e (c) 333K.

Tabela V.4. Funções $X_{AZ}=f(X_{AS})$ obtidas por "Table Curve".

Isoterma	Função	Coefficientes
298K	$X_{AZ} = a + b.X_{AS} + c.X_{AS}^2 + d.X_{AS}^3 + e.expX_{AS}$	a = 38,154095 b = 38,847261 c = 16,240276 d = 11,182189 e = -38,152749
313K	$X_{AZ} = a + b.X_{AS} + c.X_{AS}^{2,5} + d.expX_{AS}$	a = 23,46352 b = 25,082512 c = 16,08688 d = -23,45989
333K	$X_{AZ} = a.X_{AS}^3 + b.X_{AS}^2 + c.X_{AS} + d$	a = 7,6607 b = -6,8985 c = 2,1648 d = 0,0479

V.4. Diagramas de Kielland

A constante de Kielland pode ser obtida pela expressão:

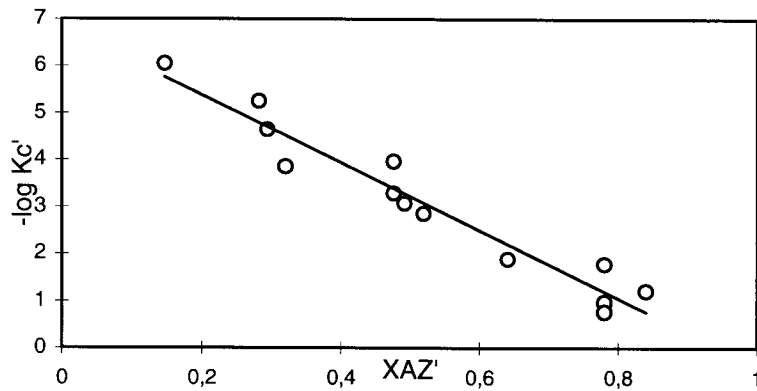
$$K_C = \frac{X_{AZ}^{Z_B} \cdot (a_s^B)^{Z_A}}{X_{BZ}^{Z_A} \cdot (a_s^A)^{Z_B}} \quad (V.1.)$$

onde X_{AZ} foi tratado como segue: com o "software" utilizado foi obtido $X_{AZ} = f(X_{AS})$. Em seguida, com os valores experimentais de X_{AS} foram obtidos os respectivos valores de X_{AZ} , a partir da função, os quais foram normalizados (X_{AZ}') através da expressão:

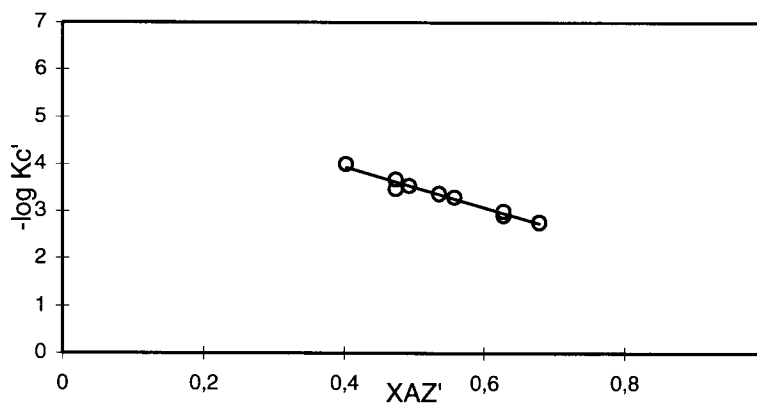
$$X_{AZ}' = \frac{X_{AZ}}{X_{AZ}^{máx}} \quad (V.2.)$$

X_{BZ} é a fração de equivalentes do cátion "B" que permanece na zeólita. Como o material não possui apenas um único cátion de compensação, considerou-se que $X_{BZ} = 1 - X_{AZ}$, onde "B" é melhor representado pelo cátion de maior concentração, ou seja, o sódio. O cálculo da atividade molal tanto do cromo como do sódio foi feito a partir das expressões apresentadas na seção II.2.5.3. Assumiu-se, também, que a concentração molal fosse igual à concentração molar. A tabela com estes cálculos encontra-se no Anexo C.

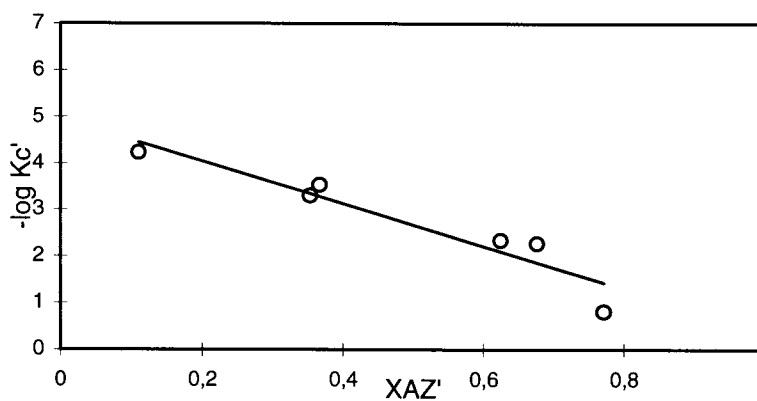
De posse dos valores de K_c foram obtidos os diagramas de Kielland. A Figura V.2 descreve estes diagramas.



(a)



(b)



(c)

Figura V.2. Diagramas de Kielland para as isotermas. (a) 298K, (b) 313K e (c) 333K.

Observa-se que os diagramas obtidos são retas, ou seja, os diagramas de Kielland podem ser expressos através da função:

$$\log Kc' = C_0 + 2.C_1. X_{AZ}' \quad (V.3.)$$

e portanto as isotermas podem ser classificadas como sendo do 3º tipo, segundo Townsend (1991), uma vez que as curvas na Figura V.2 mostram claramente uma função linear e os coeficientes C_1 são positivos. Pode-se concluir, então, que existe apenas um único tipo de sítio de troca atuando com os íons cromo. Este resultado não era esperado pois a amostra de clinoptilolita estudada, por ser de origem natural, possui muitos outros tipos de sítio. No entanto somente um único tipo de sítio está sendo utilizado para a troca. Os outros sítios poderiam ser evidenciados se a troca com outros cátions, preferencialmente pequenos, para se evitar problemas estéricos, fosse estudada. A tabela V.5. mostra os parâmetros C_0 e C_1 das retas obtidas.

Tabela V.5. C_0 e C_1 dos diagramas de Kielland.

Temperatura	C_0	C_1
298K	-6,83	3,61
313K	-5,66	2,15
333K	-4,96	2,29

A troca dos cátions de compensação por Cr^{+3} , como já descrito anteriormente, é dificultada pela hidratação do íon e também pela própria localização deste nos canais. Portanto, pode-se supor que estes sítios que contêm a mesma energia se localizem nas aberturas dos poros, pois são estas as que preferencialmente recebem o íon Cr^{+3} .

Pansini et al. (1991) estudaram a troca com Cr^{+3} em batelada com philipsita e chabazita. Soluções contendo cromo e sódio permaneceram sob agitação por 3 dias. Os resultados obtidos neste trabalho, muito embora não possam ser considerados dados de equilíbrio, se assemelham bastante às isotermas obtidas experimentalmente. Através do comportamento dos sistemas (chabazita + soluções e philipsita + soluções), verifica-se que também há uma inflexão, mostrando claramente uma seletividade reversa devido à provável presença de mais de um sítio na estrutura, sendo que um deles é facilmente acessível ao cromo (ver figs. III.7. e III.8.). Estas informações reforçam ainda mais a hipótese de que, para a clinoptilolita, também de ocorrência natural, haja um único tipo de sítio de troca

participando do processo, apesar de saber-se que existem, seguramente, outros sítios, pois o material contém uma mistura de zeólitas (clinoptilolita e mordenita), e vários cátions de compensação em quantidades significativas.

A teoria dos diagramas de Kielland também relaciona o parâmetro C_1 com a energia de interação "W". C_1 positivo implica "W" negativo, energia exotérmica. Desta forma, os íons Cr^{+3} , quando já trocados na zeólita, tenderiam a se unirem, ou seja, bloqueariam a entrada de outros, ainda em solução, para a realização da troca. Sabe-se, com estas informações, que realmente o Cr^{+3} não é bem aceito pela zeólita pois, ainda que tenha uma carga preferencial (+3), possui uma energia de hidratação alta, e, devido a seu grande raio hidratado, é preferencialmente acomodado nas entradas dos poros. Além disso, os íons Cr^{+3} possuem a tendência de ficarem unidos ($W < 0$), impedindo ainda mais a passagem de outros cátions para o interior dos canais. Verifica-se, no entanto, que quando se aumenta a temperatura da isoterma, a inflexão torna-se cada vez mais acentuada, ou seja, a região de preferência pelo cromo se alarga. Pode-se explicar tal fato através do mecanismo de troca já discutido. A energia de interação W é exotérmica e provoca a união destes cátions. À medida que se eleva a temperatura, W é prejudicada, e, conseqüentemente, os íons cromo tendem a se afastar uns dos outros, procurando assim, sítios de troca vizinhos que possam acomodá-los. Há, portanto, uma melhor distribuição de cromo na zeólita, o que é observado exatamente pelo aumento da inflexão da isoterma.

V.5. Unidade de Troca Iônica

V.5.1. Teste com traçador

Para a realização do teste com traçador (estímulo degrau) foi necessário obter, primeiramente, a curva padrão do corante blue-dextran, a qual deve estar dentro da faixa de linearidade da Lei de Beer (Zanin, 1989). A Figura V.3. apresenta a curva padrão, a qual possui uma linearidade aceitável para dados experimentais (0,9976).

O Anexo D apresenta os resultados do teste degrau realizado com e sem zeólita na forma de $F(t)$ e $E(t)$, onde

$$F(t) = \frac{C}{C_0}, \quad C = \text{concentração de traçador no instante } t, \quad C_0 = \text{concentração inicial de traçador.}$$

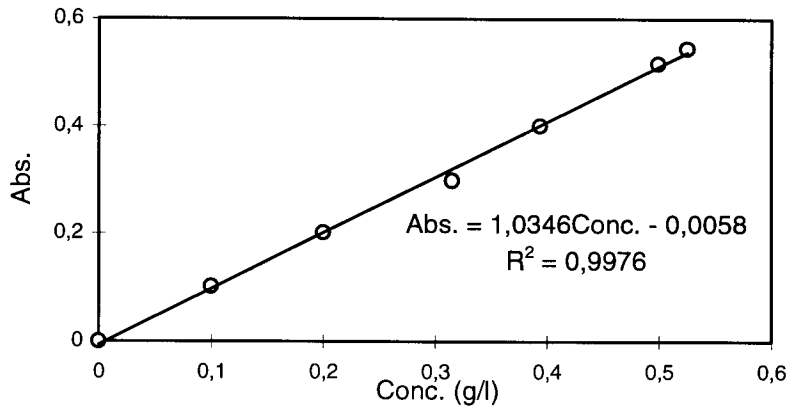


Figura V.3. Curva padrão obtida para o teste degrau.

A Tabela V.6. apresenta os coeficientes da curva obtida por aproximação dos dados experimentais para $F(t)$. Na Tabela D.1. do Anexo D são apresentadas as funções $E(t)$, representativas da distribuição dos tempos de residência (DTR). Os coeficientes a , b e c da Tabela V.6. são comuns às curvas $F(t)$ e $E(t)$. As funções algébricas para o teste degrau foram obtidas pelo "software Table Curve" e as curvas $E(t)$, a partir da derivada das primeiras. Ambas estão representadas a seguir.

$$F(t) = \frac{C}{C_0} = \exp\left[a + \frac{b}{t} + c \cdot \exp(-t)\right] \quad (\text{V.4.})$$

$$E(t) = \frac{d(C/C_0)}{dt} = -\left[\frac{b}{t^2} + c \cdot \exp(-t)\right] \cdot \exp\left[a + \frac{b}{t} + c \cdot \exp(-t)\right] \quad (\text{V.5.})$$

Tabela V.6. Coeficientes para as funções $F(t)$ e $E(t)$ dos sistemas com e sem zeólita.

Sistema	Coeficientes
sem zeólita	$a = 0,021795042$ $b = -1,1392817$ $c = -11,595382$
com zeólita	$a = 0,026446459$ $b = -1,0958663$ $c = -11,430135$

As figuras V.4. e V.5. representam as respostas do estímulo degrau bem como as curvas de distribuição de tempos de residência (DTR). Os valores numéricos se encontram no Anexo D. O tempo de residência médio (τ) pode ser calculado a partir da expressão:

$$\tau = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt \quad (\text{V.6.})$$

As integrais foram resolvidas por aproximação numérica utilizando o método dos trapézios. O valor do tempo de residência médio para o sistema não zeolítico foi de 4,9 minutos enquanto que para o sistema preenchido com 1,00g de zeólita, 4,8 minutos.

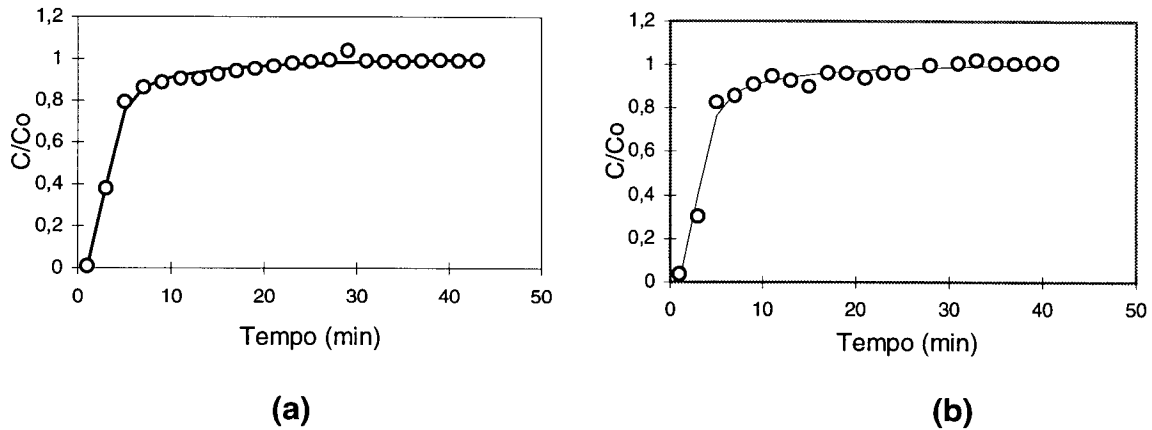


Figura V.4. Respostas do estímulo degrau para o sistema sem zeólita (a) e com zeólita (b).

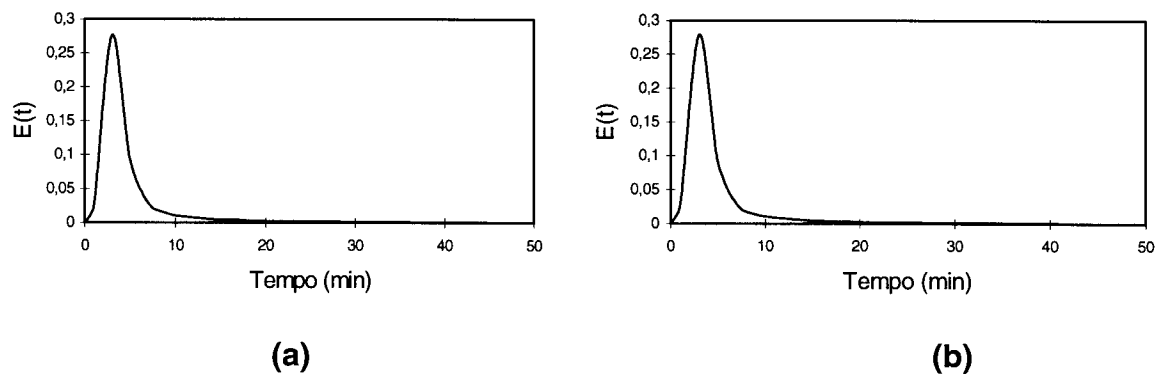


Figura V.5. Curvas de DTR para o sistema sem zeólita (a) e com zeólita (b).

Com os dados obtidos pode-se afirmar que o corante blue-dextran é eficiente quando exerce a função de traçador, uma vez que não foi adsorvido pelo sistema (tal problema seria evidenciado por uma cauda longa no gráfico de DTR). A sua utilização também é vantajosa uma vez que promove uma curva padrão de excelente linearidade, obedecendo a lei de Beer para o comprimento de onda adequado. As curvas de DTR (Figura V.5.) mostram um comportamento muito semelhante entre si, e possuem tempos médios de residência (τ)

também muito próximos, o que significa que o perfil de escoamento do fluido na unidade pouco se altera na presença do leito.

V.5.2. Teste em branco

O objetivo da realização deste teste é o de verificar uma possível adsorção do cromo pela estrutura da unidade. Caso este fenômeno fosse detectado, as amostras dos ensaios de troca não corresponderiam exatamente à substituição dos cátions de compensação da zeólita pelos existentes em solução.

O procedimento utilizado foi o de simplesmente colher amostras de 20 em 20 minutos, com tempo de coleta de 10 minutos, no final da unidade. A coluna de vidro foi mantida sem o mineral e a concentração de entrada para este ensaio foi de 12 ppm. A Figura V.6. e o Anexo E apresentam os resultados.

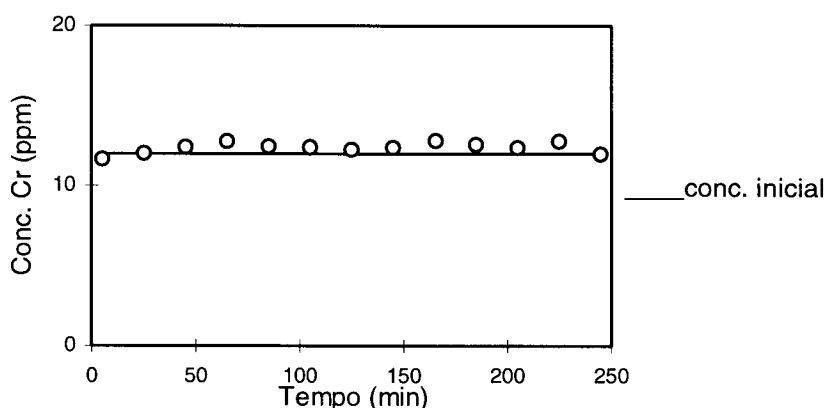


Figura V.6. Teste em branco na unidade de troca iônica.

A Figura V.6. confirma que as amostras de saída do sistema têm concentração muito similar à concentração inicial do efluente artificial, o que indica que o material que compõe a unidade de troca não é um bom adsorvente para o cátion cromo trivalente. Assim sendo, os resultados obtidos com a presença do leito mostram realmente o comportamento de troca sem, entretanto, serem mascarados por outro parâmetro.

V.5.3. Testes com efluente artificial

Os testes com efluente artificial, bem como natural, foram realizados com uma massa de 1,00 g de amostra, o que equivale a 1,08ml de volume de leito. O tempo de residência (τ)

do leito é dado por:

$$\tau = \text{Volume do leito} / \text{vazão do fluido} = 1,08/2,25 = 0,48 \text{ min.} \quad (\text{V.7.})$$

Os gráficos que serão apresentados a seguir possuem como abscissa o parâmetro θ (tempo adimensional) obtido através da expressão:

$$\theta = \text{tempo de corrida} / \tau. \quad (\text{V.8.})$$

Inicialmente foi realizada uma corrida de duração de 25 horas, sem interrupção para regeneração. Este teste tem por objetivo comparar a eficiência de troca com as corridas intercaladas por regeneração. A Figura V.7.(a) apresenta os resultados. A Figura V.7.(b) mostra o comportamento de troca perante o efluente artificial de concentração de 20 ppm e as respectivas regenerações com NaCl são mostradas na Figura V.7.(c). Em ambos os casos, os números 1, 2 e 3 se referem à primeira, segunda ou terceira corridas, com efluente ou com solução regeneradora, de acordo com a figura.

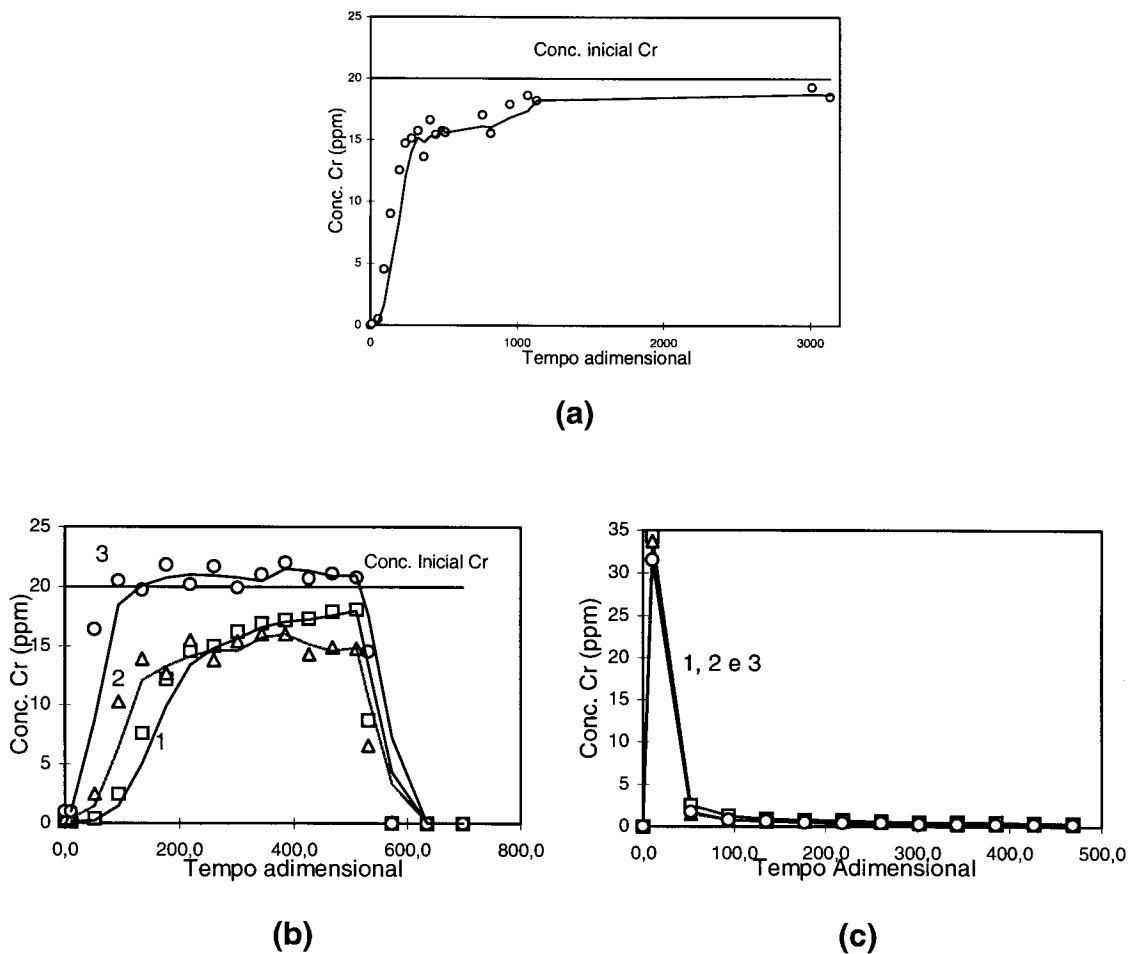


Figura V.7. Corrida de 25 horas (a), corridas com efluente artificial (b) e corridas de regeneração (c).

O tempo adimensional utilizado na Figura V.7.(c) é o mesmo da Figura V.7.(b). Os dados foram apresentados até $\theta = 500$ apenas para melhor visualização do pico de saída de cromo. Os valores experimentais para o efluente artificial se encontram no Anexo F. Observe-se, nas corridas 1, 2 e 3 da Figura V.7.(b) uma queda na concentração de cromo. Após o tratamento com o efluente foram feitas lavagens com água deionizada por duas horas, antes das corridas com solução de NaCl. Este comportamento de queda da concentração de cromo representa, portanto, a passagem de água pelo leito. Este procedimento, como observado na Figura V.7.(b), não retira o cromo anteriormente fixado na zeólita.

As curvas de ruptura para o sistema que trabalha com efluente artificial (Figura V.8.) podem ser obtidas da Figura V.7. e a partir delas, pode-se calcular a capacidade de troca efetiva (CTC_{efetiva}) e total (CTC_{total}) bem como a eficiência de troca na coluna (ver seção II.3.) apresentadas na tabela V.7. As integrações foram realizadas numericamente pelo "método dos trapézios" - Spiegel (1992).

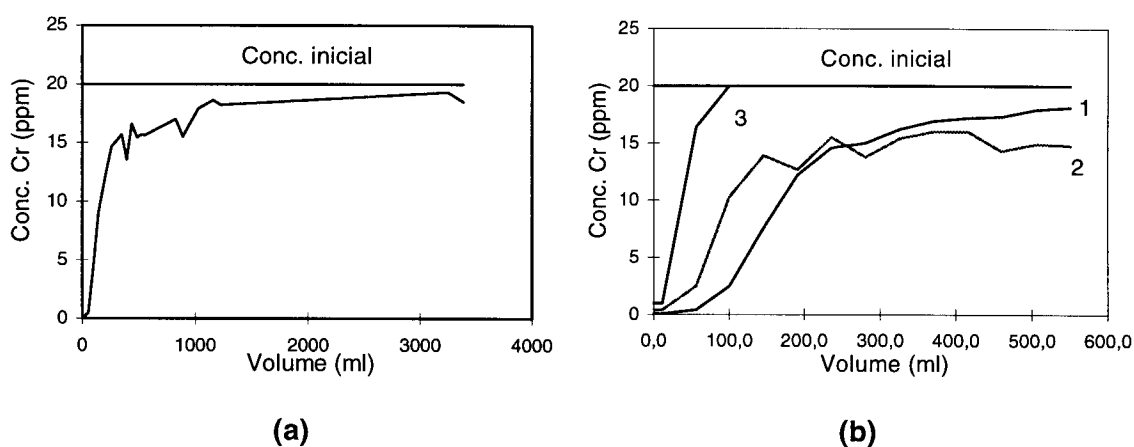


Figura V.8. Curvas de ruptura com efluente artificial no ensaio de 25 horas (a) e nos ensaios intercalados com regeneração (b).

Observa-se, pela Figura V.8.(a) que o comportamento do sistema sem regeneração é bastante diferente da troca com cromo intercalada por corridas com NaCl, como mostra a Figura V.8.(b). Rupp (1996) estudou curvas de ruptura para vários cátions metálicos como Pb^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cu^{+2} , além do Cr^{+3} . A autora mostra que a clinoptilolita de ocorrência natural possui, entre estes cátions, menor seletividade pelo último. As curvas de ruptura para soluções de Cr^{+3} são, entre todas as obtidas, as mais íngremes, tendendo rapidamente à saturação. Tal resultado está de acordo com a Figura V.8.(a) na qual o efluente percolou o sistema sem interrupção para a passagem de solução de NaCl. A Tabela F.1. do Anexo F

mostra os dados experimentais utilizados neste gráfico. Observa-se que quando θ , tempo adimensional, assume o valor de 763,5 ocorre praticamente a saturação (17 ppm). A Figura V.8.(b) mostra que esta tendência à saturação é dificultada quando há a regeneração do material. Observa-se que, quando o efluente passa pela primeira vez pelo leito (corrida 1), há uma maior tendência à saturação que na corrida seguinte; neste caso, a zeólita já sofreu um processo de regeneração, provavelmente trocando outros cátions de compensação pelo sódio, melhorando assim o pré-tratamento. No entanto, fica claro que a troca pelo sódio não se dá de forma eficaz, uma vez que a corrida 3 chega à saturação muito facilmente. Embora a regeneração troque mais cátions de compensação por sódio, a remoção do cromo na segunda regeneração possivelmente não foi boa, saturando mais cedo a zeólita na terceira corrida com efluente. Uma comparação mais detalhada entre as figuras V.8.(a) e V.8.(b) não é possível se a análise for feita somente através dos gráficos. Quando se observam os valores experimentais (tabs. F1 e F2), verifica-se que o processo de regeneração altera significativamente o comportamento de troca, pois, caso se somassem todos os tempos adimensionais das três corridas até a saturação, verificar-se-ia que $\theta = 1114,6$, ou seja, há um acréscimo de 46% com relação à Figura V.8.(a). A Tabela F.2. do Anexo F traz estes valores.

Tabela V.7. Capacidades de troca catiônica efetiva e total no leito e eficiência da coluna (η) para os ensaios com efluente artificial.

	$CTC_{efetiva}(mg/l)$	$CTC_{total}(mg/l)$	$\eta=CTC_{efetiva}/CTC_{total}$
corrida de 25h	1129,4	8804,7	12,8%
corrida 1*	1261,7	4087,4	30,9%
corrida 2**	435,7	3834,3	11,4%
corrida 3***	198,8	369,6	53,8%

* primeiras 4 horas de corrida com cromo

** segunda corrida com cromo, após a primeira regeneração

*** terceira corrida com cromo, após a segunda regeneração

A partir da tabela V.7., observa-se que a corrida de 25 horas possui uma baixa eficiência em relação às corridas 1, 2 e 3. Estes valores demonstram que a regeneração tem uma função importante na troca iônica, confirmando o comportamento da Figura V.8. Esta tabela também apresenta uma $CTC_{efetiva}$ para a corrida de 25 horas e para a primeira corrida com efluente artificial muito semelhantes. Este fato demonstra que a corrida de 25 horas se comporta como esta, quando não há regeneração. A tabela V.7. mostra também dados de

eficiência da coluna maiores para as trocas seguidas de regeneração, com exceção da corrida 2. Tais dados vêm a confirmar a teoria de que as regenerações atuam removendo, além dos íons cromo, os outros cátions de compensação, remanescentes do pré-tratamento. As regenerações, portanto, atuam como etapas adicionais de pré-tratamento.

A Figura V.9. apresenta o incremento da quantidade de cromo retida pela amostra zeolítica para ambos os sistemas: corrida de 25 horas e corridas intercaladas com regeneração. A abscissa mostra os números 1, 2, 3 e 4 os quais correspondem às corridas 1, 2 e 3 das corridas com regeneração, ou seja, para a corrida de 25 horas o período 1 corresponde às primeiras quatro horas; o período 2, corresponde ao tempo compreendido entre quatro e oito horas. O período 3 representa de oito a doze horas. Finalmente, o quarto período indica, para a corrida de 25 horas, os tempos de 12 a 25 horas.

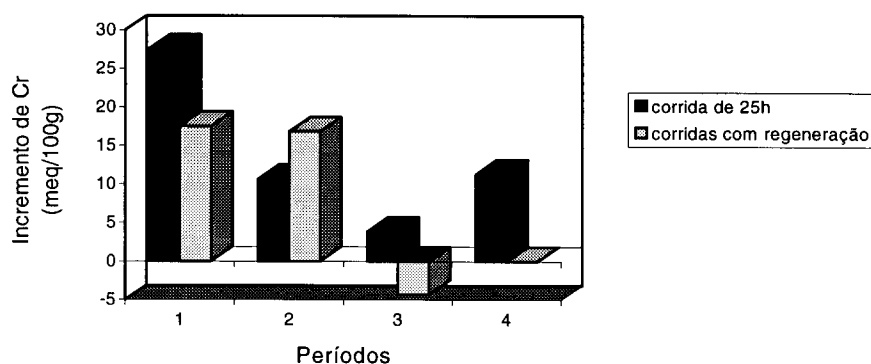


Figura V.9. Aumento da capacidade de retenção de cromo (meq/100g) nas corridas com regeneração e na de 25 horas.

Para a construção da Figura V.9. foram calculadas as massas acumuladas em cada corrida e estes valores transformados em meq de Cr/100g de zeólita. Para estes cálculos foram utilizados os dados da Figura V.7. (ver Anexo F).

Observa-se pela Figura V.9. que a corrida de 25 horas retém maior quantidade de cromo nas primeiras 4 horas. Em seguida troca-se cada vez menos cromo, indicando a saturação do sistema. A quarta coluna possui uma altura significativa pois representa 13 horas de ensaio. Sob este prisma observa-se que corridas intercaladas com regeneração são mais eficientes pois conseguem reter quantidades muito similares de cromo, após as regenerações, nos 2 primeiros ensaios e menores, em média, que a de 25 horas, onde não houve regeneração. No entanto, o terceiro ensaio demonstra que o sistema também atingiu a saturação (ver figura V.7.b.) e a troca com íons sódio na regeneração proporciona liberação de mais cromo que o retido nesse ensaio. Este fato explica o incremento negativo. Pode-se

afirmar, portanto, que a reutilização de zeólita para a retirada de cromo deve ser feita uma única vez, pois, desta forma, acumula-se menos cromo que no processo sem regeneração. Observa-se também que a troca com sódio não libera todo o cromo trocado anteriormente, ou seja, há um acúmulo deste último na zeólita, diminuindo assim a eficiência de regeneração (ver seção V.5.5.)

V.5.4. Testes com efluente natural

Logo após o recebimento do efluente natural, este foi tratado como descrito na seção IV.8.3. O efluente, de pH inicial 3,5, após o tratamento com hidróxido de amônio, apresenta-se com altas concentrações de íons cálcio (600 ppm), sódio (24500 ppm) e potássio (300 ppm) provenientes do processo de curtimento. A concentração de Cr^{+3} logo após a precipitação é de 30 ppm, porém este valor foi caindo e quando chegou a 7,3 ppm foram obtidos os ensaios para o primeiro grupo com efluente natural. A solução, após um curto período de estocagem chegou a 5,5 ppm e pH=7. Observou-se que houve a formação de um precipitado verde muito fino. Possivelmente este material se compunha de hidróxido de cromo o qual foi sendo precipitado lentamente após a filtração e por este motivo não foi de pronto verificado pois este elemento estaria, originalmente, na forma de complexos, provavelmente amoniacais. Como se trata de material natural que permaneceu algum tempo em contato com peles de animais, o efluente estudado contém, com certeza, moléculas orgânicas tais como proteínas, principalmente o colágeno. A análise preliminar de uma solução tratada com soda cáustica mostrou uma concentração de proteína de 0,263 mg/ml. Esta concentração foi decrescendo com o tempo de estocagem provavelmente devido ao aumento de pH, o que possibilitou a ação microbiológica.

Foram realizados testes com efluente natural tratado com NH_4OH seguidos de regeneração com NaCl , obedecendo a mesma metodologia utilizada para os ensaios com efluente artificial. Observa-se através das figuras V.10.(a) (ensaios com concentração inicial de 7,3 ppm) e V.11.(a) (ensaios com concentração inicial de 5,5 ppm) que o comportamento da zeólita é totalmente diferente daquele proporcionado por uma solução artificial, o que demonstra a grande interferência de cátions competidores e de material orgânico. A zeólita possui, porém, uma clara tendência à saturação, o que fica melhor evidenciado através das terceiras corridas com efluente. O comportamento de ambos os sistemas também é diferente entre si. Esta característica se deve ao caráter natural da solução. As figuras V.10.(b) e V.11.(b) representam as respectivas regenerações para os sistemas citados. Observa-se que,

com exceção da primeira regeneração da Figura V.10.(b), as regenerações são rápidas e ocorrem logo no início do ensaio, sem entretanto, liberar todo o cromo previamente trocado. A primeira regeneração da Figura V.10.(b) apresenta-se de forma bastante distinta, provavelmente devido à presença de cromo precipitado que deve ter se solubilizado. Este comportamento anormal foi verificado através da coloração turva das amostras.

A Figura V.11.(b) está definida para um tempo adimensional máximo de 600 apenas para melhor visualização dos picos de cromo. No entanto, as corridas de regeneração tiveram a duração estabelecida e para θ acima deste valor a concentração de saída foi nula. Os valores numéricos para o efluente natural estão no Anexo G.

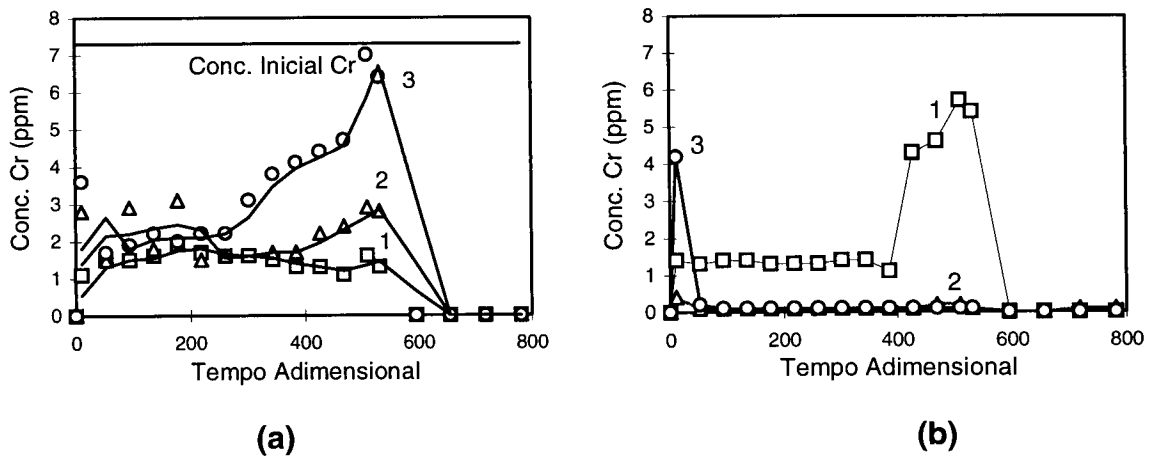


Figura V.10. Corridas com efluente natural de concentração 7,3 ppm (a) e as respectivas regenerações (b).

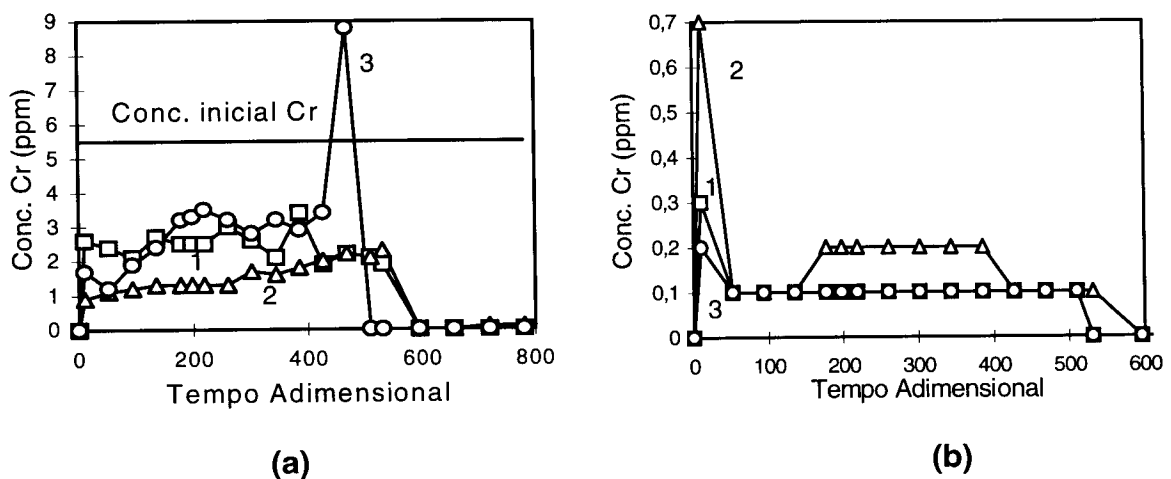


Figura V.11. Corridas com efluente natural de concentração 5,5 ppm (a) e as respectivas regenerações (b).

Analogamente ao tratamento matemático realizado com efluente artificial, foram obtidas as curvas de ruptura para ambos os sistemas naturais as quais são apresentadas na Figura V.12.

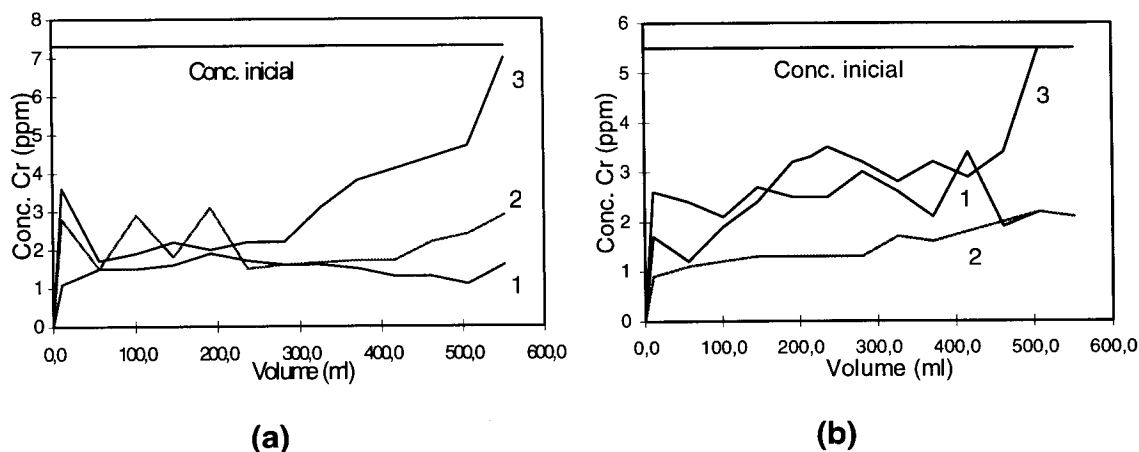


Figura V.12. Curvas de ruptura para efluente natural de concentração 7,3 ppm (a) e 5,5 ppm (b).

Observa-se claramente a tendência de saturação dos sistemas e a diferença entre os sistemas de concentração inicial 7,3 e 5,5 ppm. Observa-se que as corridas 1 e 2 de ambas as figuras possuem comportamentos diferentes. Enquanto que na Figura V.12.(a) a tendência à saturação ocorre com o aumento do número de corridas, a Figura V.12.(b) mostra que a corrida 2 tem um comportamento de melhor aceitação do cromo. Como, em princípio, a diferença entre os dois ensaios está somente na concentração inicial, pode-se concluir que provavelmente, as soluções mais diluídas são favorecidas quanto à troca do Cr^{+3} . Observa-se, também, que as terceiras corridas com efluente natural, tanto com uma concentração inicial de 7,3 ppm quanto de 5,5 ppm, possuem um comportamento muito similar, indicando que a eficiência da segunda regeneração é muito menor que a da primeira, ou seja, o acúmulo de cromo na zeólita começa a ficar crítico. Quando se comparam os dados de efluente natural e artificial, observa-se que este último (Figura V.8.(b)) possui um comportamento semelhante à Figura V.12.(b) já que a corrida 2 demonstra ter menor tendência à saturação. No entanto, a corrida 3 da Figura V.8.(b) apresenta-se bem mais íngreme, saturando o sistema quando o volume atinge aproximadamente 100 ml. Mais uma vez, observa-se que soluções iniciais mais diluídas favorecem a troca, já que para o efluente artificial a concentração foi de 20 ppm e, para o natural, 5,5 ppm. Observa-se também que a quantidade retida de cromo em ambos os sistemas, natural e artificial, é aproximadamente igual. Esta conclusão está de acordo com as informações de Rupp (1996), a qual sugere, para diminuir a concentração de cromo de

efluentes naturais, entre outros parâmetros, diminuir a concentração de alimentação do sistema. Conclui-se, portanto, que concentrações mais elevadas saturam o sistema mais rapidamente acumulando, na zeólita, uma quantidade limite de cromo (ver tabelas G.2. e H.2. dos respectivos anexos.)

As $CTC_{efetiva}$ e CTC_{total} forma obtidas a partir das curvas de ruptura e são apresentadas na tabela V.8. assim como a eficiência da coluna (η).

Quando os valores de η obtidos para efluente natural são comparados com os da tabela V.7. (efluente artificial), observa-se que estas são bastante baixas devido, provavelmente, à ação de íons competidores e de matéria orgânica na troca iônica. Mas em todos os sistemas há uma queda no rendimento com o número de corridas, exceção apenas para a corrida 2 do efluente natural de concentração inicial 5,5 ppm, indicando talvez um erro experimental, ou uma melhoria em função da baixa concentração inicial.

Tabela V.8. Capacidades de troca catiônica efetiva e total no leito e eficiência da coluna (η) para os ensaios com efluente natural.

Sistema	Corrida	$CTC_{efetiva}$ (mg/l)	CTC_{total} (mg/l)	η
Conc. inicial 7,3 ppm	1	64,1	2972,1	2,16%
	2	25,2	2673,7	0,94%
	3	19,5	2140,8	0,91%
Conc. inicial 5,5 ppm	1	20,1	1154,4	1,74%
	2	147,6	2040,3	7,23%
	3	30,8	1266,4	2,43%

A Figura V.13. apresenta o incremento da quantidade de cromo retida pela amostra zeolítica para ambos os sistemas: concentrações iniciais de 7,3 e de 5,5ppm. Os números 1, 2 e 3 se referem aos acúmulos ocorridos depois das regenerações 1, 2 e 3.

Observa-se, pela Figura V.9., que a corrida de 25 horas ocasionou um acúmulo significativo de cromo na zeólita em relação às corridas intercaladas com regeneração (total de acúmulo de 53,4 meq/100g para a corrida de 25 horas, 29,9 meq/100g para as corridas com efluente artificial - Anexo F- Tabela F.3.), ou seja, as regenerações conseguiram liberar parte do metal acumulado na clinoptilolita, como era esperado. Porém, quando se analisa o comportamento do efluente natural (Figura V.13.), verifica-se que a retenção de cromo é muito mais significativa (39,7 meq/100g para as corridas com concentração inicial 7,3 ppm e 29,2 meq/100g para as de concentração inicial 5,5 ppm - Anexo G- Tabela G.3.) ou seja, as

regenerações são muito pouco eficazes para a retirada de cromo. Vale lembrar que os valores são próximos a 29,9 meq/100g, no entanto, as concentrações iniciais do efluente natural são muito inferiores à do efluente sintético, que é de 20ppm. Este fato tem duas prováveis causas: o efluente natural contém muitos outros cátions e moléculas orgânicas que de alguma forma atrapalham a saída do metal, seja por entupimento dos canais e/ou depósito, seja por troca iônica. No entanto, quando se compara o comportamento dos dois efluentes naturais, observa-se que aquele de menor concentração acumula menos cromo. Este fato está de acordo com as curvas de ruptura bem como com os gráficos de isotermas, nos quais verifica-se que somente em concentrações diluídas o cromo é aceito pela zeólita. Com relação às curvas de ruptura (Figura V.12.) observa-se, mesmo se tratando de efluente natural, que a segunda corrida com efluente possui um comportamento de troca melhor que a primeira. Provavelmente, a regeneração atua da mesma forma que no efluente artificial, trocando outros cátions de compensação por sódio, e melhorando o pré-tratamento. As terceiras corridas, tanto com efluente de concentração inicial de 7,3 quanto de 5,5 ppm, tendem à saturação. Aquela obtida com a concentração mais diluída, no entanto, demora mais para saturar.

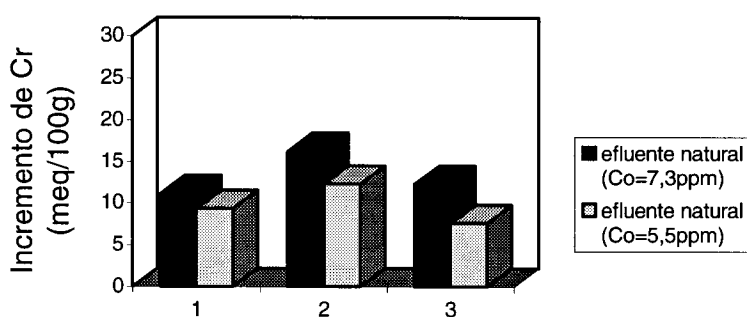


Figura V.13. Aumento da capacidade de retenção de cromo (meq/100g) nas corridas de concentrações iniciais de 7,3 e 5,5 ppm.

As informações obtidas nos testes realizados na unidade permitem comparação com as isotermas de troca. Primeiramente, a forma sigmóide das curvas na Figura V.1. mostra que, em concentrações diluídas, a zeólita tem uma leve preferência pelo cátion em questão. Esta conclusão é confirmada também através dos dados de leito fixo, já discutidos. As isotermas são classificadas, pela análise de Townsend (1991), como do 3º tipo (" W " < 0), ou seja, há um platô e uma histerese (ver fig. II.11.). Esta configuração ocorre quando há a formação de uma nova fase interna à zeólita, como consequência de um processo de troca. Possivelmente, se tivéssemos construído a curva de remoção de cromo, apareceria esta histerese, já que,

analisando as figuras V.9. e V.13. observa-se claramente um acúmulo de cromo na clinoptilolita, indicando assim, uma alteração no sistema de troca, isto é, uma nova fase zeolítica (substituição isomórfica).

V.5.5. Eficiências de Regeneração

Considerando ainda as figuras V.9. e V.13. imagina-se que um acúmulo de cromo na zeólita implica necessariamente numa baixa eficiência de regeneração. A análise quantitativa destas figuras pode ser feita em função dos dados das figuras V.7.(a) e (b), V.9. e V.10.(b) apresentados nos Anexos F e G. A partir dos dados de concentração com o tempo, podem-se obter as massas de cromo para cada corrida (M_{Cr}) através da expressão:

$$M_{Cr} = A \cdot v \cdot \tau \cdot 10^{-6}, \quad (V.9.)$$

onde: A = área abaixo da curva (Conc. x θ)

v = vazão (2,25 ml/min)

τ = 0,48 min.

Todas as áreas foram calculadas pelo método numérico dos trapézios - Spiegel (1992). Os valores das massas estão tabelados no Anexo H.

O cálculo do acúmulo de cromo é expresso pela equação:

$$m^{acumtotal}(i) = m^{acumtotal}(i-1) + m^{entra}(i) - m^{sai}(i) - m^{reg}(i), \quad (V.10.)$$

onde:

$m^{acumtotal}(i)$ = massa de cromo acumulada na corrida (i)

$m^{entra}(i)$ = massa de cromo que entra na unidade na corrida (i)

$m^{sai}(i)$ = massa de cromo que sai da unidade na corrida (i)

$m^{reg}(i)$ = massa de cromo que sai da unidade durante a regeneração (i)

A eficiência de regeneração (E_r) é dada por:

$$E_r(\%) = \frac{m^{reg}(i)}{m^{acumtotal}(i-1) + m^{entra}(i) - m^{sai}(i)} \cdot 100 \quad (V.11.)$$

A Figura V.14. mostra graficamente os dados numéricos de Er apresentados na Tabela H.4. do Anexo H. Observa-se que as eficiências de regeneração diminuem à medida que se realizam estas corridas indicando um acúmulo de cromo na zeólita (ver figuras V.9. e V.13.). As eficiências para o efluente artificial são muito maiores que as de efluente natural, o que mostra a influência das impurezas pertencentes a esta solução. A eficiência de regeneração para a primeira corrida do efluente natural de concentração inicial 7,3 ppm foi bastante alta, exatamente devido à grande saída de cromo da zeólita mostrada na Figura V.10.(a). No entanto, este não estaria atuando como cátion de compensação da clinoptilolita; portanto, este valor não representa um dado real. Possivelmente o precipitado verde rico em cromo e muito fino interferiu na análise deste metal. Tal fato pode ser evidenciado pelas baixas eficiências que se seguem.

Contrariando a tendência de queda progressiva de Er, observa-se também que a terceira regeneração, tanto para o efluente artificial quanto para o natural de concentração inicial de 7,3 ppm, foi ligeiramente superior à segunda regeneração. Para o efluente artificial, observa-se que na terceira corrida com cromo houve pouca captação do mesmo pela zeólita. A regeneração realizada logo em seguida foi muito boa, diminuindo assim, a massa de cromo acumulada (ver Anexo H - Tabela H.3.). Para o efluente natural de concentração inicial de 7,3 ppm, a terceira corrida com cromo foi a menos eficiente. No entanto, a terceira regeneração foi melhor que a segunda (ver Anexo H - Tabela H.4.). Isto explica a alteração em Er.

As Er para o efluente de concentração inicial de 5,5 ppm decaem progressivamente pois a captação de cromo é cada vez menor à medida que as corridas se sucedem e as regenerações não o liberam de maneira significativa.

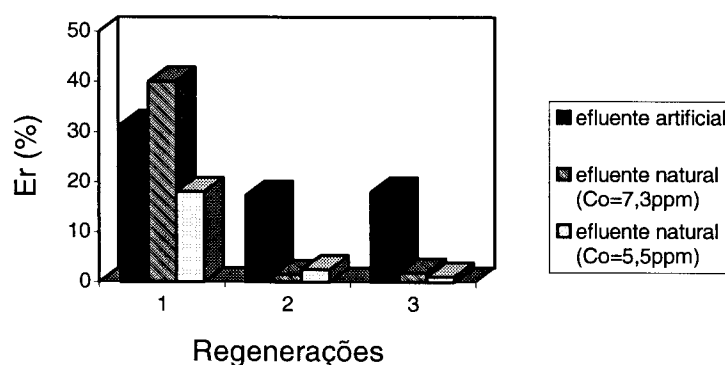


Figura V.14. Eficiências de Regeneração para as corridas com efluentes artificial e natural.

V.5.6. Considerações gerais e comparações

Há na literatura, poucas informações com relação ao processo de troca de cromo em zeólitas. Talvez isto ocorra exatamente pela pouca eficiência que o sistema apresenta. No entanto, os resultados encontrados por alguns autores confirmam os dados obtidos nesta tese.

Pansini et al. (1991), por exemplo, concluíram que a reação de troca parece ser praticamente irreversível, ou seja, o cromo entra, e dificilmente sai da zeólita. Este fato indica uma regeneração pouco eficiente. Os autores concluíram que quando ocorre o processo de troca com Cr^{+3} e este cátion é forçado a entrar na estrutura, aí permanece, ocasionando um acúmulo no mineral. Loizidou et al. (1992) também verificaram este fenômeno. Estas informações estão bem de acordo com os dados apresentados pois observa-se uma rápida diminuição na eficiência de regeneração mesmo com efluente sintético (ver Figura V.13.).

Os autores mostram, também, que a troca ocorre de maneira rápida nos primeiros instantes e vai diminuindo até quase se tornar constante. Loizidou et al. (1992) também obtiveram a mesma conclusão. A Figura V.7.(b) demonstra exatamente este comportamento, ou seja, há uma inclinação no início do processo e em seguida atinge-se um patamar praticamente horizontal, sendo que esta inclinação torna-se cada vez mais acentuada à medida que as corridas se sucedem. À luz das pesquisas de Pansini et al. (1991) este fenômeno pode ser explicado pelo acúmulo de cromo no mineral. A Figura V.9. confirma este acúmulo, muito embora, na terceira regeneração, parte do cromo retido no interior dos canais zeolíticos tenha sido removido.

Também segundo Pansini et al., este comportamento de aceitação do íon no início e estabilização num patamar, é bem apresentado pelas curvas de ruptura. A Figura V.8.(b) apresenta claramente este processo. Os autores também afirmam que a saturação ocorre mais rapidamente quando o efluente contém cátions competidores. A Figura V.11.(b) concorda muito bem com os dados de literatura. No entanto, a Figura V.12.(a) não está em total acordo, uma vez que a corrida 1 se apresenta com uma tendência à saturação maior que a 2. Rupp (1996), contudo, explica que isto ocorre devido à concentração inicial utilizada. Além disso, o comportamento de efluente natural pode não ser repetitivo exatamente devido à sua condição de solução dinâmica podendo conter impurezas inorgânicas e orgânicas de concentrações variáveis as quais prejudicam a eficiência de troca. Pansini et al. também enfatizam a idéia de que há uma grande redução na eficiência quando estão presentes em solução outros cátions. Esta redução é ainda maior se estes cátions possuírem maior afinidade pela estrutura zeolítica que o íon Cr^{+3} . No caso estudado, efluente de curtume, o qual contém elevadas concentrações de Cr^{+3} e Na^+ , sabe-se que a zeólita prefere mais os íons Na^+ . É natural então que haja uma

maior resistência à troca. O efluente natural possui também íons Ca^{+2} , os quais sabe-se que interferem na troca (Nikashina et al., 1980). Explica-se portanto, a distorção encontrada quando se comparam os efluentes sintético e natural. Como este efluente foi tratado com NH_4OH , provavelmente possui, além de moléculas orgânicas, cátions do tipo alquilamônio complexados com cromo (Ohlweiler, 1973). A presença deste material interfere na eficiência de troca (Williford et al., 1992, Watten & English, 1985) competindo e entupindo os canais. Estas informações vêm ressaltar a idéia de que realmente o comportamento de resíduos líquidos naturais é bem distinto daquele encontrado para soluções sintéticas.

Pansini et al. (1991) sugerem que a troca com íon Cr^{+3} seja efetuada com baixas concentrações, confirmando os resultados de Rupp (1996). Muito embora neste trabalho não tenha sido estudada a influência deste parâmetro no processo de troca em leito fixo (para tanto, seria necessário estudar diversas concentrações iniciais de efluente sintético), observa-se, pelas isotermas, que baixas concentrações de Cr^{+3} em solução fazem com que a zeólita dê preferência a este cátion. Os autores também sugerem que o efluente tenha baixa salinidade para que a troca ocorra mais facilmente. Os dados obtidos com efluente natural, rico em sódio, oriundo do processo de conservação da pele verde, também estão de acordo com tal informação, uma vez que observou-se uma baixa eficiência de troca.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1. Pré-tratamento

Observa-se que o procedimento utilizado não tornou a clinoptilolita totalmente homoiônica. A quantidade de sódio dobrou após o pré-tratamento, sem, no entanto, reduzir a concentração dos outros principais cátions de compensação a níveis não significativos. Este fato pode ser explicado levando-se em conta três fatores: baixo tempo de contato zeólita-solução, vários cátions de compensação podem estar presos à estrutura, ou seja, não conseguem sair dos canais, ou ainda, como a clinoptilolita é de origem natural, muitos destes cátions podem fazer parte de compostos não zeolíticos.

VI.2. Isotermas de troca iônica

As isotermas de troca de cromo em clinoptilolita de ocorrência natural são do tipo “b” (Breck, 1984), ou seja, a zeólita dá preferência para este cátion apenas quando em contato com soluções diluídas. Quanto à classificação de Townsend (1991), as isotermas são classificadas como do 3º tipo. A isoterma a 298K mostra um ponto de inflexão quase imperceptível. Porém, quando as isotermas foram construídas a 313K e 333K a inflexão tornou-se cada vez mais visível evidenciando que o aumento de temperatura favorece a troca. As isotermas mostram que o sódio é o principal cátion a ser trocado pelo cromo na clinoptilolita natural. Este fato era esperado uma vez que a escolha do sódio para o pré-tratamento levou em conta os dados da revisão bibliográfica, os quais afirmam que este cátion é facilmente trocado por outro. As trocas com cálcio e potássio não chegam a ser significativas pois, além de estarem em pequenas concentrações, não possuem as características de troca do sódio.

VI.3. Diagrama de Kielland

Foram obtidos diagramas lineares de Kielland para as isotermas a três temperaturas diferentes. Tal fato indica que apenas um único tipo de sítio de troca, de mesma energia,

participa do mecanismo de substituição dos cátions de compensação por Cr^{+3} .

Observa-se, pelas isotermas, que a zeólita não aceita facilmente o cromo. A constante e o diagrama de Kielland conseguem explicar satisfatoriamente este fato. Diagramas lineares indicam que, muito embora possa haver muitos sítios de troca de energias diferentes, apenas sítios de mesma energia participam da troca. Foi constatado também que, devido ao tamanho do raio hidratado, e a tendência de se unirem, provavelmente os íons Cr^{+3} se localizam na entrada dos canais zeolíticos. Desta forma, pode-se supor que a troca ocorre nesta região e que estes sítios de mesma energia sejam exatamente os que se localizam nas entradas dos canais. A teoria também explica porque as isotermas possuem uma concavidade de aceitação do íon cada vez maior à medida que se aumenta a temperatura. Como a energia de interação dos cátions cromo localizados em sítios vizinhos é exotérmica, estes preferem permanecer unidos. No entanto, quando se aumenta a temperatura, tal tendência torna-se prejudicada e os íons são obrigados a se separarem, espalhando-se de maneira melhor sobre os canais zeolíticos.

VI.4. Testes na unidade de troca

VI.4.1. Teste com efluente artificial

Observa-se que as corridas de regeneração alteram significativamente o comportamento de troca, uma vez que a saturação ocorre em tempos maiores do que o tempo gasto para a saturação da corrida sem interrupção. Provavelmente as regenerações melhoram o pré-tratamento do material, trocando outros cátions de compensação por sódio. Observa-se, no entanto, que as regenerações são quase que ineficazes para a retirada de íons cromo, ocorrendo um acúmulo deste na zeólita. Tal fato pode ser verificado através das baixas eficiências de regeneração encontradas. Verifica-se, portanto, um total acordo entre os dados estáticos, das isotermas, e os dados dinâmicos, obtidos em leito fixo. Este acúmulo de cromo pode ser responsável pela formação de uma nova fase zeolítica dentro da anterior. A isoterma do terceiro tipo, segundo a descrição de Townsend (1991) prevê exatamente uma histerese no gráfico da isoterma, comportamento este devido à formação de uma nova fase zeolítica.

VI.4.2. Teste com efluente natural

As corridas com efluente natural possuem um comportamento bem diferente daquele obtido com efluente artificial, provavelmente devido à existência de outros cátions que competem pelo sítio de troca com o cromo, o que pode ser verificado pela baixa eficiência da coluna. Porém, da mesma forma que com efluente artificial, a segunda corrida apresenta-se com um comportamento de melhor aceitação do cromo. A terceira corrida demonstra uma clara tendência à saturação do sistema. Entretanto, a eficiência de regeneração é muito menor provavelmente devido à existência de material orgânico dentro dos canais, o que impede a saída do cromo. Os gráficos obtidos com duas concentrações de cromo diferentes sugerem novamente que a zeólita prefere soluções mais diluídas pois, desta forma, a saturação ocorre de maneira mais lenta. Observa-se, também, que a saturação ocorre independente da concentração inicial de cromo e de outros cátions no efluente, ou seja, a capacidade máxima de troca pelo cromo é independente das condições iniciais da solução.

VI.5. Conclusão final

A zeólita natural clinoptilolita pode ser utilizada para a remoção de cátions Cr^{+3} de efluentes tanto sintéticos quanto naturais muito embora sua capacidade de aceitação deste cátion torna-se prejudicada por efeitos estéricos. A maior eficiência do processo ocorrerá quando a solução a ser tratada contiver uma baixa concentração tanto deste íon quanto de outros que possam competir pelos sítios de troca. A ausência de material orgânico também otimiza o processo, já que, possivelmente, estas moléculas grandes entopem os canais da zeólita. A temperatura favorece o mecanismo de troca. A regeneração da zeólita deve ser realizada com uma solução bastante concentrada em íons sódio e no máximo uma vez, já que este procedimento consegue melhorar o pré-tratamento mas não retira de forma eficaz o cromo já trocado, proporcionando, assim, um acúmulo deste cátion e levando o sistema facilmente para a saturação.

Este conjunto de informações sugere que a zeólita deve ser utilizada como um auxiliar de um tratamento de remoção de cromo, ou seja, deve ser utilizada para purificações bem severas de efluentes, armazenando, de forma permanente, o elemento.

VI.6. Sugestões

Para a realização de trabalhos futuros sugere-se alterar alguns procedimentos a fim de se aprimorar experimentalmente alguns resultados, tais como:

- a metodologia de pré-tratamento da clinoptilolita não a deixou totalmente homoiônica. Sugere-se alterar o tempo de contato zeólita-solução, a fim de que mais cátions sejam trocados pelo sódio.

- as três isotermas construídas não conseguiram alcançar valores de X_{AZ} próximos a 1. Esta região do gráfico pressupõe a utilização de soluções cada vez mais concentradas em cromo, e portanto, cada vez mais ácidas. No entanto, a zeólita se solubiliza significativamente a partir de valores de pH abaixo de 2, não sendo possível obter pontos entre $0,8 < X_{AZ} < 1$. O procedimento de construção pode ser alterado fazendo a correção de pH para evitar este problema. Entretanto, tal correção deve ser feita com uma solução básica, cujo cátion seja ainda menos preferido que o Cr^{+3} pela zeólita, pois somente assim poder-se-ia ter a certeza de que este não agiria como cátion competidor. Provavelmente soluções de hidróxidos alcalinos e alcalinos terrosos, que originam bases fortes, cujos cátions possuam diâmetros hidratados se não maiores, pelo menos próximos ao do cromo, e que não formem complexos com este, sejam os mais adequados. O Be^{+2} , por exemplo, forma uma base forte, possui um raio hidratado de $4,59\text{Å}$ (Nightingale, 1959), próximo ao do cromo, porém possui menor carga que o Cr^{+3} , sendo menos preferido portanto.

- a tendência das curvas das isotermas sugere haver uma temperatura na qual a isoterma possa ser caracterizada como a do tipo "a", ou seja, há uma total aceitação do cátion. A determinação desta temperatura é importante caso se queira trabalhar com maior eficiência de troca na coluna de clinoptilolita nos processos de remoção de cromo de efluentes.

- sugere-se, também, a construção das isotermas de curva de remoção de cromo, ou seja, a troca do cromo pelo sódio, também é interessante para se verificar a histerese do sistema. Tais dados confirmariam, mais uma vez, que há a formação de uma nova fase de troca dentro da anterior, já que o cromo previamente trocado não sai facilmente.

- o estudo mais aprofundado das trocas em leito fixo também é importante para a otimização do processo. Assim, sugere-se variar alguns parâmetros como a massa de zeólita empregada e a vazão do fluido.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACKLEY, M. W., YANG, R. T., "Adsorption Characteristic of High-Exchange Clinoptilolites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**: 2523-30, 1991.
- ACKLEY, M. W., GIESE, R. F., YANG, R. T., "Clinoptilolite: Untapped Potencial for Kinetic Gas Separations", *Zeolites*, **12**: 780-88, Sep-Oct-1992.
- ALIETTI, A., "Polymorphism and Crystal-Chemistry of Heulandites and Clinoptilolites", *American Mineralogist*, **57**: 1448-62, 1972.
- BARRER, R. M., "Isomorphous Replacement by Ion Exchange: Some Equilibrium Aspects", *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **97**: 89-100, 1974.
- BARRER, R.M., KLINOWSKI, J., "Ion Exchange Involving Several Groups of Homogeneous Sites", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **68**: 73-87, 1972-a.
- BARRER, R.M., KLINOWSKI, J., "Influence of Framework Charge Density on Ion-exchange Properties of Zeolites", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **68**: 1956-63, 1972-b.
- BARRER, R.M., KLINOWSKI, J., "Theory of Isomorphous Replacement in Aluminosilicates", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **285**: 637-80, 1977.
- BERNAL, M. P., LOPEZ-REAL, J. M., "Natural Zeolites and Sepiolite as Ammonium and Ammonia Adsorbent Materials", *Bioresource Technology*, **43**: 27-33, 1993.
- BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIN, G., "Removal of Heavy Metals from Waters by Means of Natural Zeolites", *Water Research*, **18(12)**: 1501-07, 1984.
- BRECK, D. W., "Zeolite Molecular Sieves", Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar-FL-USA, 1984.
- BREMNER P. R., SCHULTZE, L. E., "Exchange Characteristics of Metal Cations Commonly Found in Acidic Drainage", 4th International Conference on Zeolites", Boise-ID-USA, August, 20-27, 1993.
- CZÁRÁN, E., MÉSZÁROS-KIS, Á., DOMOKOS, E., PAPP, J., "Separation of Ammonia from Wastewater Using Clinoptilolite as Ion Exchanger", *Nuclear and Chemical Waste Management*, **8**: 107-13, 1988.
- C'ERANIC', T. S., LUKIC' T. M., "Maximal Exchange Levels of some Transition Metal Ions in Sodium Clinoptilolite", *J. Serb. Soc.*, **9(10)**: 547-54, 1989.

- CHEN, S., CHAO, K., LEE, T., "Lanthanium-NaY Zeolite Ion Exchange Thermodynamics and Thermochemistry", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**: 2020-23, 1990.
- CHU, P., DWYER, F. G., "Organic Ion Exchange of ZSM-5 Zeolite", *Zeolites*, **8**: 423-26, September - 1988.
- DYER, A., AMINI, S., ENAMY, H., EL-NAGGAR, H. A., ANDERSON, M. W., "Cation-exchange in Synthetic Zeolite L: the Exchange of Hydronium and Ammonium Ions by Alkali Metal and Alkaline Earth Cations", *Zeolites*, **13**: 281-90, April-May-1993.
- EWING, G. W., "Métodos Instrumentais de Análise Química", Vol. 1, Edgard Blücher - Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1972.
- FARIAS, G. L., LIMA, M. C., "Coletânea de Legislação Ambiental, Federal e Estadual", Secretaria de Estado do Desenvolvimento Urbano e do Meio Ambiente, Coordenadoria de Estudos e Defesa do Meio Ambiente, 2a. Edição, Curitiba-Pr, Fevereiro-1991.
- GAINES, G. L. Jr., THOMAS, H. C., "Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption", *The J. Chem Phys.*, **21(4)**: 714-18, April-1953.
- GLUECKAUF, E., "Activity Coefficients in concentrated Solutions Containing Several Electrolytes", *Nature*, **163**: 414-415, 1949.
- GREG, S. J., "Adsorption Surface and Porosity", Academic Press Inc., London, 2nd Edition, 1982.
- GUAZZELLI, M. R., "O Problema da Poluição sob o Ângulo Econômico", *Ambiente*, **1**: 60-65, 1992.
- HARALAMBOUS, A., MALIOU, E., MALAMIS, M., "The Use of Zeolite for Ammonium Uptake", *Wat. Sci. Tech.*, **25(1)**: 139-45, 1992.
- HEWITT, C. N., METCALFE, P. J., STREET, R. A., "A Method for Sampling and Removal of Ionic Alkyllead Compounds from Aqueous Solution Using Ion Exchange Media", *Water Research*, **25(1)**: 91-94, 1991.
- HOINACKI, E., "Peles e Couros: Origens, Defeitos, Industrialização", Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Depto. Regional do Rio Grande do Sul, 2ª Ed., 1989.
- HUANG, C. P., HAO, O. J., "Removal of some Heavy Metals by Mordenite", *Environmental Technology Letters*, **10**: 863-74, 1989.

- KANG, S., WADA, K., "An Assessment of the Effectiveness of Natural Zeolites for Removal of Ammonium and Zinc from their Dilute Solutions", *Applied Clay Science*, **3**: 281-90, 1988.
- KESRAOUL-OUKI, S., CHEESEMAN, C., PERRY, R., "Effects of Conditioning and Treatment of Chabazite and Clinoptilolite Prior to Lead and Cadmium Removal", *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 1108-1116, 1993.
- LEPPERT, D., "Heavy Metal Sorption with Clinoptilolite Zeolite: Alternatives for Treating Contaminated Soil and Water", *Minning Engineering*, 604-08, June/1990.
- LEVENSPIEL, O., "Engenharia das Reações Químicas", Vol. 1 e 2, Edgard Blücher, São Paulo, 1974.
- LOIZIDOU, M., HARALAMBOUS, K. J., LOUKATOS, A., DIMITRAKOPOULOU, D., "Natural Zeolites and their Ion Exchange Behavior Towards Chromium", *J. Environ., Sci. Health*, **A27(7)**: 1759-63, 1992.
- MAES, A., CREMERS, A., "Ion Exchange of Synthetic Zeolite X and Y with Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} ions", *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, **71**: 265-74, 1975.
- MARON, S. H., PRUTTON, C. F., "Fundamentos de Fisicoquímica", Ed. Limusa, México, 15^o Ed., 1984.
- MATTHEWS, D. P., REES, L. V. C., "Ion Exchange in ZSM-5 Zeolite", *Chemical Age of India*, **37(5)**: 353-57, May - 1986.
- MESSERSCHMIDT, I., "Metodologia para Análise e Especificação do Cromo em Águas de Curtume", Tese Mestrado, Depto. Química-UEM, Maringá-PR, 1991.
- MOORE, J., LUOMA, S., "Hazardous Wastes from Large-scale Metal Extraction", *Environ. Sci. Technol.*, **24(9)**: 1278-84, 1990.
- MURATA, K. J., FORMOSO, M. L. L., ROISENBERG, A., "Distribution of Zeolites in Lavas of Southeastern Paraná Basin, State of Rio Grande do Sul, Brazil", *Journal of Geology*, **95**: 455-67, 1987.
- NIGHTINGALE, E. R., Jr., "Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions", *The Journal of Phys. Chem.*, **63**: 1381-87, 1959.
- NIKASHINA, V. A., TYURINA, V. A., MIRONOVA, L. I., "Sorption of Copper (II) Ions on the Sodium and the Calcium Form of Zeolites", *Journal of Chromatography*, **201**: 107-12, 1980.
- OHLWEILER, O. A., "Química Inorgânica", vol. II, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1973.

- PANSINI, M., COLELLA, C., GENNARO, M., "Chromium Removal from Water by Ion Exchange Using Zeolite", *Desalination*, **83**: 145-57, 1991.
- PAPACHRISTOU, P., HARALAMBOUS, K. J., LOIZIDOU, M., SPYRELLIS, N., "Studies on the Nickel Removal from Aqueous Solutions", *Journal of Environ. Science Health*, **A28(1)**: 135-42, 1993.
- RICHARD, F. C., BOURG, A. C. M., "Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review", *Water Research*, **25(7)**: 807-16, 1991.
- RUPP, M. T. C., "Utilização de Zeólitas no Tratamento de Efluentes Inorgânicos", Proposta de Pesquisa para a Tese de D. Sc., COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.
- RUPP, M. T. C., Comunicação Pessoal, 1996.
- SANTIAGO, I., WORLAND, V. P., CAZARES-RIVERA, E., CADENA, F., "Removal of Hexavalent Chromium from Water Using Tailored Zeolites", *Metal Finishing*, **90(11)**: 37-43, November-1992.
- SEMMENS, M. J., MARTIN, W. P., "The influence of Pretreatment on the Capacity and Selectivity of Clinoptilolite for Metal Ions", *Water Res.*, **22(5)**: 537-42, 1988.
- SHERRY, H., "The Ion-Exchange Properties of Zeolites. IV. Alkaline Earth Ion Exchange in Synthetic Zeolites Linde X and Y", *The Journal of Physical Chemistry*, **72(12)**: 4086-94, November - 1968.
- SPIEGEL, M. R., "Manual de Fórmulas, Métodos e Tabelas de Matemática", 2ª ed., Coleção Schaum, Makron, McGraw Hill, São Paulo, 1992.
- TOWNSEND, R. P., "Ion Exchange in Zeolites". In: FLANIGEN, E. M., JANSON, J. C., ed. "Studies in Surface Science and Catalysis - vol. 58: Introduction to Zeolite Science and Practice", chap. 10, Elsevier Science Publishers, 359-90, Amsterdam-Netherlands, 1991.
- VAUGHAN, D. E. W., "The Synthesis and Manufacture of Zeolites", *Chem. Eng. Prog.*, 25-31, February-1988.
- WATTEN, B., ENGLISH, M., "Effects of Organic Matter in Aquacultural on the Ammonium Exchange Capacity of Clinoptilolite", *Aquaculture*, **46**: 221-35, 1985.
- WILLFORD, C., REYNOLDS, W. R., QUIROS, M., "Clinoptilolite Removal of Ammonia from Simulated and Natural Catfish Pond Waters", *Applied Clay Science*, **6**: 277-91, 1992.
- ZAMZOW, M. J., EICHBAUM, R., SANDREN, K. R., SHANKS, D. E., "Removal of Heavy Metals and other Cations from Wastewater Using Zeolites", *Separation Science and Technology*, **25(13-15)**: 1555-69, 1990.

- ZAMZOW, M. J., MURPHY, J. E., "Removal of Metal Cations from Water Using Zeolites", *Separation Science Technology*, **27(14)**: 1969-84, 1992.
- ZAMZOW, M. J., SCHULTZE, L. E., "Treatment of Acidic Mine Drainage Using Natural Zeolites", 4th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Boise-ID-USA, 20-28, June-1993.
- ZANIN, G., M., "Sacarificação de amido em reator de leito fluidizado com enzima amilglicosidase imobilizada", Tese Doutorado, FEA-UNICAMP, Campinas - SP, 1989.

ANEXOS

Anexo A. Pontos experimentais das isotermas de troca

Tabela A.1. Pontos experimentais da isoterma de troca obtida a 298K.

Amostra	Conc. inicial Cr (N)	Conc. final Cr (N)	X _{AS}	X _{AZ}	X _{AZ} =f(X _{AS})
1	0,0000	0,0000	0,00	0,00	0,0013
2	0,0018	0,0003	0,17	0,07	0,0609
3	0,0027	0,0013	0,48	0,06	0,1166
4	0,0047	0,0023	0,49	0,11	0,1215
5	0,0054	0,0032	0,59	0,10	0,1967
6	0,0095	0,0047	0,50	0,23	0,1323
7	0,0106	0,0063	0,59	0,19	0,1967
8	0,0125	0,0075	0,60	0,22	0,2055
9	0,0143	0,0087	0,61	0,25	0,2146
10	0,0133	0,0094	0,71	0,17	0,3222
11	0,0150	0,0109	0,73	0,18	0,3470
12	0,0240	0,0158	0,66	0,36	0,2647
13	0,0300	0,0213	0,71	0,39	0,3222
14	0,0370	0,0262	0,71	0,46	0,3222
15	0,0460	0,0357	0,78	0,46	0,4129

$$X_{AS} = \frac{C}{C_0}, X_{AZ} = \frac{(C_0 - C).V / 1000}{CTC}, V = \text{volume da solução} = 120 \text{ ml}, CTC = 2,708.10^{-3} \text{ eq}$$

(CTC = capacidade de troca iônica referente à massa de zeólita utilizada)

Tabela A.2. Pontos experimentais da isoterma de troca obtida a 313K

Amostra	Conc. inicial Cr (N)	Conc. inicial Na (N)	Conc. final Cr (N)	X _{AS}	X _{AZ}	X _{AZ} =f(X _{AS})
1	0,000	0,010	0,0000	0,00	0,00	0,0036
2	0,001	0,009	2,0.10 ⁻⁵	0,02	0,04	0,0323
3	0,002	0,008	1,5.10 ⁻⁴	0,08	0,08	0,0850
4	0,003	0,007	7,0.10 ⁻⁴	0,23	0,10	0,1140
5	0,004	0,006	0,0013	0,33	0,11	0,1150
6	0,005	0,005	0,0017	0,34	0,14	0,1160
7	0,006	0,004	0,0029	0,49	0,13	0,1760
8	0,007	0,003	0,0034	0,49	0,15	0,1830
9	0,008	0,002	0,0040	0,50	0,17	0,2060
10	0,009	0,001	0,0047	0,52	0,18	0,2320
11	0,010	0,000	0,0055	0,55	0,19	0,2420
12	0,012	0,000	0,0066	0,55	0,23	0,2060
13	0,014	0,000	0,0084	0,60	0,24	0,2520
14	0,015	0,000	0,0088	0,59	0,26	0,2420
15	0,017	0,000	0,0105	0,62	0,27	0,2740
16	0,019	0,000	0,0119	0,63	0,30	0,2850
17	0,020	0,000	0,0133	0,67	0,28	0,3210
18	0,025	0,000	0,0165	0,66	0,36	0,3210
19	0,030	0,000	0,0204	0,68	0,40	0,3470
20	0,050	0,000	0,0393	0,79	0,44	0,5110

Tabela A.3. Pontos experimentais da isoterma de troca obtida a 333K.

Amostra	Conc. inicial Cr (N)	Conc. final Cr (N)	X _{AS}	X _{AZ}	X _{AZ} =f(X _{AS})
1	0,0188	0,0110	0,58	0,34	0,4915
2	0,0330	0,0200	0,61	0,57	0,5326
3	0,0502	0,0348	0,69	0,68	0,7865
4	0,0012	0,0000	0,00	0,053	0,0479
5	0,0031	6.10 ⁻⁵	0,02	0,13	0,0870
6	0,0081	0,0021	0,26	0,26	0,2785
7	0,0105	0,0037	0,35	0,30	0,2888
8	0,0518	0,0330	0,64	0,83	0,6070

CTC (313K) = 2,858.10⁻³ eq, CTC (333K) = 2,722.10⁻³ eq

Anexo B. Valores de pH obtidos antes e depois da adição da zeólita à solução de cromo para construção da isoterma**Tabela B.1. pH obtido para a isoterma a 298K.**

Amostra	pH antes da adição	pH logo após a adição	pH após 8 dias
1	3,56	3,56	4,78
2	3,36	3,37	4,13
3	3,25	3,23	3,87
4	3,15	3,17	3,80
5	3,11	3,09	3,70
6	3,05	3,05	3,66
7	3,01	3,03	3,50
8	2,98	2,98	3,53
9	2,94	2,94	3,47
10	2,91	2,93	3,46
11	3,10	3,11	3,38
12	3,02	3,03	3,29
13	2,97	2,98	3,20
14	2,93	2,93	3,15
15	2,63	2,63	3,05

Tabela B.2. pH obtido para a isoterma a 313K

Amostra	pH antes da adição	pH logo após a adição	pH após 8 dias
1	5,55	5,68	9,78
2	3,59	3,63	5,50
3	3,37	3,43	3,85
4	3,23	3,31	3,48
5	3,15	3,23	3,32
6	3,10	3,18	3,23
7	2,83	2,95	3,27
8	2,73	2,82	3,16
9	2,72	2,78	3,07
10	2,72	2,81	2,99
11	2,65	2,91	2,92
12	2,92	2,95	3,08
13	2,84	2,95	2,97
14	2,83	2,87	2,94
15	2,80	2,95	2,91
16	2,80	2,89	2,88
17	2,78	2,81	2,85
18	2,50	2,52	2,81
19	2,42	2,46	2,71
20	2,36	2,37	2,52

Tabela B.3. pH obtido para a isoterma a 333K.

Amostra	pH antes da adição	pH logo após a adição	pH após 8 dias
1	3,75	3,49	7,76
2	3,40	3,25	4,72
3	3,12	3,11	4,70
4	3,09	3,06	3,43
5	2,89	2,76	3,13
6	3,00	2,81	3,00
7	2,72	2,66	2,78
8	2,66	2,58	2,72

Anexo C. Valores numéricos para o cálculo de Kc**Tabela C.1. Valores numéricos para o cálculo de Kc para a isoterma a 298K.**

Amostra	Na ⁺ (M)*	NO ₃ ⁻ (M)**	Cr ⁺³ (M)*	μ _{Na}	μ _{Cr}
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	13,7.10 ⁻⁴	0,0018	1,08.10 ⁻⁴	15,85.10 ⁻⁴	13,86.10 ⁻⁴
3	26,3.10 ⁻⁴	0,0027	4,23.10 ⁻⁴	26,65.10 ⁻⁴	32,54.10 ⁻⁴
4	27,4.10 ⁻⁴	0,0047	7,52.10 ⁻⁴	37,20.10 ⁻⁴	57,34.10 ⁻⁴
5	44,4.10 ⁻⁴	0,0054	10,6.10 ⁻⁴	49,20.10 ⁻⁴	74,79.10 ⁻⁴
6	29,9.10 ⁻⁴	0,0095	15,8.10 ⁻⁴	62,45.10 ⁻⁴	118,7.10 ⁻⁴
7	44,4.10 ⁻⁴	0,0106	20,9.10 ⁻⁴	75,20.10 ⁻⁴	146,8.10 ⁻⁴
8	46,4.10 ⁻⁴	0,0125	25,0.10 ⁻⁴	85,70.10 ⁻⁴	175,0.10 ⁻⁴
9	48,4.10 ⁻⁴	0,0143	29,1.10 ⁻⁴	95,70.10 ⁻⁴	202,4.10 ⁻⁴
10	72,7.10 ⁻⁴	0,0133	31,5.10 ⁻⁴	102,9.10 ⁻⁴	208,4.10 ⁻⁴
11	78,3.10 ⁻⁴	0,0150	36,5.10 ⁻⁴	114,2.10 ⁻⁴	239,3.10 ⁻⁴
12	59,7.10 ⁻⁴	0,0240	52,8.10 ⁻⁴	149,9.10 ⁻⁴	357,6.10 ⁻⁴
13	72,7.10 ⁻⁴	0,0300	71,0.10 ⁻⁴	186,4.10 ⁻⁴	469,5.10 ⁻⁴
14	72,7.10 ⁻⁴	0,0370	87,7.10 ⁻⁴	221,4.10 ⁻⁴	579,5.10 ⁻⁴
15	93,2.10 ⁻⁴	0,0460	12,0.10 ⁻⁴	276,6.10 ⁻⁴	768,2.10 ⁻⁴

Amostra	γ _{Na} ^{mist}	γ _{Cr} ^{mist}	X _{AZ} '	Kc'
1	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
2	0,9999	0,9996	0,1475	8,760.10 ⁻⁷
3	0,9998	0,9994	0,2824	5,645.10 ⁻⁶
4	0,9997	0,9991	0,2943	2,337.10 ⁻⁵
5	0,9996	0,9988	0,4764	1,062.10 ⁻⁴
6	0,9992	0,9985	0,3204	1,401.10 ⁻⁴
7	0,9991	0,9982	0,4764	5,256.10 ⁻⁴
8	0,9989	0,9980	0,4927	8,599.10 ⁻⁴
9	0,9988	0,9977	0,5197	1,433.10 ⁻³
10	0,9989	0,9976	0,7803	1,683.10 ⁻²
11	0,9987	0,9973	0,8404	6,113.10 ⁻²
12	0,9980	0,9965	0,6411	1,279.10 ⁻²
13	0,9975	0,9956	0,7803	1,065.10 ⁻¹
14	0,9969	0,9948	0,7803	1,682.10 ⁻¹
15	0,9961	0,9935	1	∞

onde: * Concentrações finais em solução (C)

** Concentrações baseadas na concentração inicial de cromo (C_0) em solução

$$(M) = \text{molaridade e } Na^+(M) = \frac{\{X_{AZ} = f(X_{AS})\} \cdot CTC}{0,12}, \text{ CTC} = 2,708 \cdot 10^{-3} \text{ eq.}$$

$$\mu_{Na} = 0,5 \cdot [Na^+(M) + NO_3^-(M)], \mu_{Cr} = 0,5 \cdot [9 \cdot Cr^{+3}(M) + NO_3^-(M)], I = \mu_{Na} + \mu_{Cr}$$

$$\log f_{Na} = \frac{-0,5091\sqrt{\mu_{Na}}}{1 + 0,3586 \cdot 10^8 \cdot 3,13\sqrt{\mu_{Na}}} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\log f_{Cr} = \frac{-0,5091\sqrt{\mu_{Cr}}}{1 + 0,3586 \cdot 10^8 \cdot 7,99\sqrt{\mu_{Cr}}} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\log f_{Na}^{mist} = \log f_{Na} - \frac{Na^+(M)}{4 \cdot I} \left\{ 10 \cdot \log f_{Na} - \frac{3}{1 + I^{-0,5}} \right\} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\log f_{Cr}^{mist} = \log f_{Cr} - \frac{Cr^{+3}(M)}{4 \cdot I} \left\{ 10 \cdot \log f_{Cr} - \frac{3}{1 + I^{-0,5}} \right\} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\gamma_{Na}^{mist} = \frac{\log f_{Na}^{mist}}{1 + 0,001 \cdot Na^+(M) \cdot 84,994}, \gamma_{Cr}^{mist} = \frac{\log f_{Cr}^{mist}}{1 + 0,001 \cdot Cr^{+3}(M) \cdot 238,008}$$

$$X_{AZ}' = \frac{X_{AZ}}{X_{AZ}^{máx}}, K_{C'} = \frac{X_{AZ}' \{Na^+(M) \cdot \gamma_{Na}^{mist}\}^3}{\{1 - X_{AZ}'\}^3 \{Cr^{+3}(M) \cdot \gamma_{Cr}^{mist}\}}$$

Tabela C.2. Valores numéricos para o cálculo de Kc para a isoterma a 313K

Amostra	Na ⁺ (M)*	NO ₃ ⁻ (M)**	Cl ⁻ (M)	Cr ⁺³ (M)*	μ _{Na}
1	0,0100	0,0000	0,0100	0,0000	0,0100
2	0,0097	0,0010	0,0090	6,7.10-6	0,0094
3	0,0100	0,0020	0,0080	5.10-5	0,0090
4	0,0097	0,0030	0,0070	0,0002	0,0084
5	0,0087	0,0040	0,0060	0,0004	0,0074
6	0,0078	0,0050	0,0050	0,0006	0,0064
7	0,0082	0,0060	0,0040	0,0010	0,0061
8	0,0074	0,0070	0,0030	0,0011	0,0052
9	0,0069	0,0080	0,0020	0,0013	0,0045
10	0,0065	0,0090	0,0010	0,0016	0,0038
11	0,0058	0,0100	0,0000	0,0018	0,0079
12	0,0049	0,0120	0,0000	0,0022	0,0085
13	0,0060	0,0140	0,0000	0,0028	0,0100
14	0,0058	0,0150	0,0000	0,0029	0,0104
15	0,0065	0,0170	0,0000	0,0035	0,0118
16	0,0068	0,0190	0,0000	0,0040	0,0129
17	0,0077	0,0200	0,0000	0,0044	0,0138
18	0,0077	0,0250	0,0000	0,0055	0,0163
19	0,0083	0,0300	0,0000	0,0068	0,0191
20	0,0122	0,0500	0,0000	0,0131	0,0311
Amostra	μ _{Cr}	γ _{Na} ^{mist}	γ _{Cr} ^{mist}	X _{AZ} '	Kc'
1	0,0000	0,9994	1,0000	0,0071	-
2	0,0005	0,9994	1,0000	0,0632	0,0107
3	0,0012	0,9994	0,9999	0,1663	0,0058
4	0,0026	0,9994	0,9999	0,2231	0,0019
5	0,0040	0,9995	0,9999	0,2251	0,0007
6	0,0051	0,9996	0,9999	0,2270	0,0004
7	0,0074	0,9995	0,9998	0,3444	0,0007
8	0,0086	0,9996	0,9997	0,3581	0,0005
9	0,0100	0,9996	0,9997	0,4031	0,0005
10	0,0116	0,9996	0,9996	0,4540	0,0005
11	0,0133	0,9997	0,9996	0,4736	0,0003
12	0,0159	0,9997	0,9995	0,4031	0,0001
13	0,0196	0,9997	0,9993	0,4932	0,0003
14	0,0207	0,9997	0,9993	0,4736	0,0002
15	0,0243	0,9996	0,9992	0,5362	0,0004
16	0,0274	0,9996	0,9991	0,5577	0,0005
17	0,0300	0,9996	0,9990	0,6282	0,0012
18	0,0373	0,9996	0,9987	0,6282	0,0010
19	0,0456	0,9995	0,9984	0,6791	0,0017
20	0,0840	0,9993	0,9969	1,0000	∞

onde: * Concentrações finais em solução (C)

** Concentrações baseadas na concentração inicial de cromo (C_0) em solução

$$CTC = 2,858 \cdot 10^{-3} \text{ eq.}$$

$$\mu_{Na} = 0,5 \cdot [Na^+(M) + Cl^-(M)]$$

$$\log f_{Na} = \frac{-0,5241\sqrt{\mu_{Na}}}{1 + 0,3318 \cdot 10^8 \cdot 3,13\sqrt{\mu_{Na}}} \approx 1 \text{ para todas as soluções,}$$

$$\log f_{Cr} = \frac{-0,5241\sqrt{\mu_{Cr}}}{1 + 0,3318 \cdot 10^8 \cdot 7,99\sqrt{\mu_{Cr}}} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\gamma_{Na}^{mist} = \frac{\log f_{Na}^{mist}}{1 + 0,001 \cdot Na^+(M) \cdot 58,443}$$

Tabela C.3. Valores numéricos para o cálculo de Kc para a isoterma a 333K

Amostra	Na ⁺ (M)*	NO ₃ ⁻ (M)**	Cr ⁺³ (M)*	μ _{Na}	μ _{Cr}
1	0,4915	0,0188	0,0037	0,0150	0,0260
2	0,5326	0,0330	0,0067	0,0225	0,0465
3	0,7865	0,0502	0,0116	0,0340	0,0773
4	-	-	-	-	-
5	0,0479	0,0012	0,0000	0,0011	5,9.10 ⁻⁴
6	0,0870	0,0031	2,0.10 ⁻⁵	0,0026	0,0017
7	0,2785	0,0081	6,93.10 ⁻⁴	0,0072	0,0072
8	0,2888	0,0105	0,0012	0,0085	0,0107
9	0,6069	0,0518	0,0011	0,0328	0,0309

Amostra	γ _{Na} ^{mist}	γ _{Cr} ^{mist}	X _{AZ} '	Kc'
1	0,9991	0,9991	0,6249	0,0045
2	0,9990	0,9984	0,6772	0,0053
3	0,9985	0,9973	1	∞
4	-	-	-	-
5	0,9991	1,0000	-	-
6	0,9998	1,0000	0,1107	6,1.10 ⁻⁵
7	0,9995	0,9998	0,3541	0,0005
8	0,9994	0,9997	0,3673	0,0003
9	0,9988	0,9997	0,7716	0,1537

* Concentrações finais em solução (C)

** Concentrações baseadas na concentração inicial de cromo (C₀) em solução

Obs. Os valores de A e B para 333K foram obtidos por interpolação entre os valores das constantes de Debye-Hückel mais próximos na Tabela II.5.

$$CTC = 2,722 \cdot 10^{-3} \text{ eq.}$$

$$\log f_{\text{Na}} = \frac{-0,5473\sqrt{\mu_{\text{Na}}}}{1 + 0,3366 \cdot 10^8 \cdot 3,13\sqrt{\mu_{\text{Na}}}} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\log f_{\text{Cr}} = \frac{-0,5473\sqrt{\mu_{\text{Cr}}}}{1 + 0,3366 \cdot 10^8 \cdot 7,99\sqrt{\mu_{\text{Cr}}}} \approx 1 \text{ para todas as soluções}$$

$$\gamma_{\text{Na}}^{\text{mist}} = \frac{\log f_{\text{Na}}^{\text{mist}}}{1 + 0,001 \cdot \text{Na}^+ (\text{M}) \cdot 84,994}$$

Anexo D. Teste traçador para verificar o comportamento do escoamento com e sem zeólita

Tabela D.1. Dados do estímulo degrau e DTR para a unidade sem e com zeólita.

Degrau sem zeólita			Degrau com zeólita		
Tempo (min)	$F(t) = \frac{C}{C_0}$	$E(t) = \frac{d(C / C_0)}{dt}$	Tempo (min)	$F(t) = \frac{C}{C_0}$	$E(t) = \frac{d(C / C_0)}{dt}$
0		0	0		0
1	0,0107	0,0248	1	0,03656	0,02715
3	0,3787	0,2763	3	0,3014	0,2787
5	0,7928	0,0931	5	0,8260	0,0923
7	0,8610	0,0291	7	0,8555	0,0285
9	0,8848	0,0139	9	0,9107	0,0136
11	0,9033	0,0089	11	0,9474	0,0086
13	0,9033	0,0063	13	0,9273	0,0061
15	0,9254	0,0048	15	0,8997	0,0047
17	0,9400	0,0038	17	0,964	0,0037
19	0,9511	0,0030	19	0,9604	0,0029
21	0,964	0,0025	21	0,9383	0,0024
23	0,9787	0,0021	23	0,964	0,0020
25	0,9861	0,0018	25	0,964	0,0017
27	0,9916	0,0015	28	0,999	0,0014
29	1,0377	0,0013	31	1,0063	0,0011
31	0,9897	0,0012	33	1,0211	$10,00 \cdot 10^{-4}$
33	0,988	0,0010	35	1,0063	$8,90 \cdot 10^{-4}$
35	0,988	$9,20 \cdot 10^{-4}$	37	1,0046	$7,98 \cdot 10^{-4}$
37	0,9897	$8,25 \cdot 10^{-4}$	39	1,0101	$7,19 \cdot 10^{-4}$
39	0,9916	$7,44 \cdot 10^{-4}$	41	1,0101	$6,52 \cdot 10^{-4}$
41	0,9897	$6,74 \cdot 10^{-4}$			
43	0,9916	$6,13 \cdot 10^{-4}$			
45	0,9954	$5,61 \cdot 10^{-4}$			

Anexo E. Teste em branco na unidade de troca**Tabela E.1. Dados para o teste em branco ($C_0 = 12$ ppm).**

Tempo (min)	Cr de saída (ppm)
5,0	11,65
25,0	12,01
45,0	12,41
65,0	12,76
85,0	12,44
105,0	12,37
125,0	12,24
145,0	12,36
165,4	12,82
185,0	12,54
205,0	12,34
225,0	12,75
245,0	11,97

Anexo F. Valores numéricos para o efluente artificial**Tabela F.1. Valores experimentais de Cr⁺³ para as figuras V.7.(a) e V.8.(a).**

θ	Volume (ml)	Conc. (ppm)	C ₀ (ppm)
0	0	0	20,0
10,4	11,3	0,1	20,0
52,1	56,3	0,5	20,0
93,8	101,3	4,5	20,0
135,4	146,3	9,0	20,0
197,9	213,8	12,5	20,0
239,6	258,8	14,7	20,0
281,3	303,8	15,1	20,0
322,9	348,8	15,7	20,0
364,6	393,8	13,6	20,0
406,3	438,8	16,6	20,0
447,9	483,8	15,4	20,0
489,6	528,8	15,7	20,0
510,4	551,3	15,6	20,0
763,5	824,6	17	20,0
822,9	888,8	15,5	20,0
950,0	1026,0	17,9	20,0
1072,9	1158,8	18,6	20,0
1135,4	1226,3	18,2	20,0
3010,4	3251,3	19,3	20,0
3135,4	3386,3	18,5	20,0

Tabela F.2. Valores experimentais de Cr^{+3} para as figuras V.7.(a) e (b) e V.8.(b).

θ	Volume (ml)	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3	Reg 1	Reg 2	Reg 3	C_0
0,0	0,0	0,1	0,4	1	0	0	0	20,0
10,4	11,3	0,1	0,4	1	34,3	33,7	31,5	20,0
52,1	56,3	0,4	2,5	16,4	2,5	1,5	1,7	20,0
93,8	101,3	2,5	10,3	20,5	1,3	0,8	0,8	20,0
135,4	146,3	7,6	13,9	19,7	0,9	0,6	0,6	20,0
177,1	191,3	12,2	12,7	21,8	0,8	0,6	0,5	20,0
218,8	236,3	14,6	15,5	20,2	0,7	0,6	0,4	20,0
260,4	281,3	15	13,8	21,7	0,6	0,5	0,4	20,0
302,1	326,3	16,2	15,4	19,9	0,5	0,4	0,3	20,0
343,8	371,3	16,9	16	21	0,5	0,3	0,3	20,0
385,4	416,3	17,2	16	22	0,5	0,3	0,2	20,0
427,1	461,3	17,3	14,3	20,7	0,4	0,3	0,2	20,0
468,8	506,3	17,9	14,9	21,1	0,4	0,3	0,2	20,0
510,4	551,3	18,1	14,8	20,8	0,4	0,3	0,2	20,0
531,3	573,8	8,7	6,6	14,5	0,3	0,3	0,2	20,0
572,9	618,8	0	0,1	0	0	0	0	20,0
635,4	686,3	0	0	0	0	0	0	20,0
697,9	753,8	0	0	0	0	0	0	20,0
760,4	821,3	0	0	0	0	0	0	20,0

Concentrações dos efluentes e regenerações : ppm

Tabela F.3. Valores numéricos para a Figura V.9. (meq/100g).

Períodos	Corrida de 25h	Corridas com regeneração
1	27,6	17,5
2	10,6	16,8
3	3,8	-4,3
4	11,3	-
Total acumulado	53,4	29,9

Anexo G. Valores numéricos para o efluente natural**Tabela G.1. Valores experimentais para figuras V.10. e V.12.(a).**

θ	Volume (ml)	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3	Reg 1	Reg 2	Reg 3	C_0
0	0	0	0	0	0	0	0	7,3
10,4	11,2	1,1	2,8	3,6	1,4	0,4	4,2	7,3
52,1	56,3	1,5	1,5	1,7	1,3	0,1	0,2	7,3
93,8	101,3	1,5	2,9	1,9	1,4	0,1	0,1	7,3
135,4	146,2	1,6	1,8	2,2	1,4	0,1	0,1	7,3
177,1	191,3	1,9	3,1	2	1,3	0,1	0,1	7,3
218,8	236,3	1,7	1,5	2,2	1,3	0,1	0,1	7,3
260,4	281,2	1,6	1,6	2,2	1,3	0,1	0,1	7,3
302,1	326,3	1,6	1,65	3,1	1,4	0,1	0,1	7,3
343,8	371,3	1,5	1,7	3,8	1,4	0,1	0,1	7,3
385,4	416,2	1,3	1,7	4,1	1,1	0,1	0,1	7,3
427,1	461,3	1,3	2,2	4,4	4,3	0,1	0,1	7,3
468,8	506,3	1,1	2,4	4,7	4,6	0,2	0,1	7,3
510,4	551,2	1,6	2,9	7	5,7	0,2	0,1	7,3
531,3	573,8	1,3	2,8	6,4	5,4	0,1	0,1	7,3
595,8	643,5	0	0	0	0	0	0	7,3
656,3	708,8	0	0	0	0	0	0	7,3
718,8	776,3	0	0	0	0	0,1	0	7,3
781,3	843,8	0	0	0	0	0,1	0	7,3

Concentrações dos efluentes e regenerações : ppm

Tabela G.2. Valores experimentais para as figuras V.11. e V.12.(b).

θ	Volume (ml)	Efluente 1	Efluente 2	Efluente 3	Reg 1	Reg 2	Reg 3	C_0
0,0	0,0	0	0	0	0	0	0	5,5
10,4	11,3	2,6	0,9	1,7	0,3	0,7	0,2	5,5
52,1	56,3	2,4	1,1	1,2	0,1	0,1	0,1	5,5
93,8	101,3	2,1	1,2	1,9	0,1	0,1	0,1	5,5
135,4	146,3	2,7	1,3	2,4	0,1	0,1	0,1	5,5
177,1	191,3	2,5	1,3	3,2	0,1	0,2	0,1	5,5
197,9	213,8	2,5	1,3	3,3	0,1	0,2	0,1	5,5
218,8	236,3	2,5	1,3	3,5	0,1	0,2	0,1	5,5
260,4	281,3	3	1,3	3,2	0,1	0,2	0,1	5,5
302,1	326,3	2,6	1,7	2,8	0,1	0,2	0,1	5,5
343,8	371,3	2,1	1,6	3,2	0,1	0,2	0,1	5,5
385,4	416,3	3,4	1,8	2,9	0,1	0,2	0,1	5,5
427,1	461,3	1,9	2	3,4	0,1	0,1	0,1	5,5
468,8	506,3	2,2	2,2	5,5	0,1	0,1	0,1	5,5
510,4	551,3	2,1	2,1	5,5	0,1	0,1	0,1	5,5
531,3	573,8	1,9	2,3	0	0	0,1	0	5,5
595,8	643,5	0	0	0	0	0	0	5,5
656,3	708,8	0	0	0	0	0	0	5,5
718,8	776,3	0	0,1	0	0	0	0	5,5
781,3	843,8	0	0,1	0	0	0	0	5,5

Concentrações dos efluentes e regenerações : ppm

Tabela G.3. Valores numéricos para a Figura V.13. (meq/100g).

Corrida	$C_0 = 7,3$ ppm	$C_0 = 5,5$ ppm
1	11,1	9,3
2	16,2	12,3
3	12,3	7,6
Total acumulado	39,7	29,2

Anexo H. Valores numéricos para as eficiências de regeneração e para a corrida de 25 horas

Tabela H.1. massa de cromo (g) para as corridas com efluente artificial.

Corrida	$m^{entra(i)}$	$m^{sai(i)}$	$m^{reg(i)}$	$m^{acum(i)}$ por etapa	$m^{acum(i)}$ total
1	0,01103	$6611,07 \cdot 10^{-6}$	$1391,92 \cdot 10^{-6}$	$3027,01 \cdot 10^{-6}$	$3027,01 \cdot 10^{-6}$
2	0,01103	$6885,02 \cdot 10^{-6}$	$1241,55 \cdot 10^{-6}$	$2903,43 \cdot 10^{-6}$	$5930,44 \cdot 10^{-6}$
3	0,01103	$10626,8 \cdot 10^{-6}$	$1147,72 \cdot 10^{-6}$	$-744,53 \cdot 10^{-6}$	$5185,92 \cdot 10^{-6}$

Tabela H.2. massa de cromo (g) para as corridas com efluente natural.

		$m^{entra(i)}$	$m^{sai(i)}$	$m^{reg(i)}$	$m^{acum(i)}$ por etapa	$m^{acum(i)}$ total
Conc. inicial 7,3 ppm	1	0,004024	$813,91 \cdot 10^{-6}$	$1285,16 \cdot 10^{-6}$	$1924,93 \cdot 10^{-6}$	$1924,93 \cdot 10^{-6}$
	2	0,004024	$1136,18 \cdot 10^{-6}$	$73,135 \cdot 10^{-6}$	$2814,69 \cdot 10^{-6}$	$4739,62 \cdot 10^{-6}$
	3	0,004024	$1711,92 \cdot 10^{-6}$	$176,74 \cdot 10^{-6}$	$2135,34 \cdot 10^{-6}$	$6874,96 \cdot 10^{-6}$
Conc. inicial 5,5 ppm	1	0,003032	$1353,44 \cdot 10^{-6}$	$60,195 \cdot 10^{-6}$	$1618,37 \cdot 10^{-6}$	$1618,37 \cdot 10^{-6}$
	2	0,003032	$828,59 \cdot 10^{-6}$	$71,455 \cdot 10^{-6}$	$2131,96 \cdot 10^{-6}$	$3750,32 \cdot 10^{-6}$
	3	0,003032	$1664,48 \cdot 10^{-6}$	$57,38 \cdot 10^{-6}$	$1310,14 \cdot 10^{-6}$	$5060,46 \cdot 10^{-6}$

Tabela H.3. massa de cromo (g) para a corrida de 25 horas.

Corrida	$m^{entra(i)}$	$m^{sai(i)}$	$m^{acum(i)}$ por etapa	$m^{acum(i)}$ total
1	0,01103	$6242,1 \cdot 10^{-6}$	$4787,9 \cdot 10^{-6}$	$4787,9 \cdot 10^{-6}$
2	0,01103	$9191,1 \cdot 10^{-6}$	$1838,9 \cdot 10^{-6}$	$6626,8 \cdot 10^{-6}$
3	0,01103	$10368,2 \cdot 10^{-6}$	$661,8 \cdot 10^{-6}$	$7288,6 \cdot 10^{-6}$
4	0,03465	$32688,4 \cdot 10^{-6}$	$1961,6 \cdot 10^{-6}$	$9250,2 \cdot 10^{-6}$

Obs. $m^{acum(i)}$ por etapa = $m^{entra(i)} - m^{sai(i)} - m^{reg(i)}$

$m^{acum(i+1)}$ total = $m^{acum(i)}$ por etapa + $m^{entra(i+1)} - m^{sai(i+1)} - m^{reg(i+1)}$

Tabela H.4. Eficiências de Regeneração.

Efluente	Corrida	Er (%)
Artificial	1	31,50
	2	17,31
	3	18,12
Natural (7,3 ppm)	1	40,04
	2	1,52
	3	2,51
Natural (5,5 ppm)	1	3,59
	2	1,87
	3	1,12